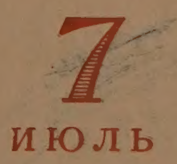
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



7
ИЮЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон: В 5-00-11 доб. 15

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Т-08614 Подписано к печати 18/VII-1959 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $6^1/_2$
Печ. л. 17,81 Уч.-изд. л. 20,2 Тираж 3275 экз. Заказ 1730

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

И. И. КОРНИЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛОХИМИИ

СООБЩЕНИЕ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА С РАЗЛИЧНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

В докладе «Металлохимия и некоторые ее задачи» [1] автор, дав определение металлохимии как науки, перечислил ряд задач, подлежащих решению и дальнейшему развитию. Одной из таких задач является изучение химии сплавов на основе тех или иных металлов. Особенно важное значение имеют вопросы химического взаимодействия с различными элементами таких важных для практики металлов, как железо и его аналоги, хром и его аналоги, титан и его аналоги, алюминий и др.

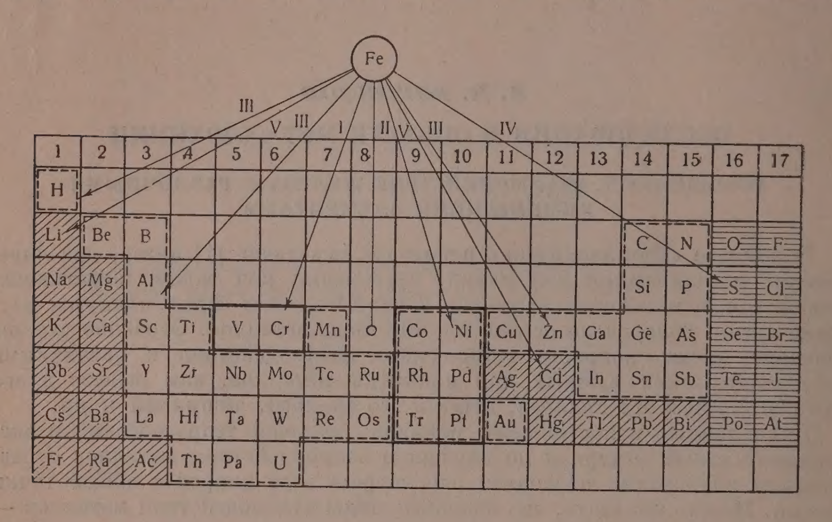
Накопленный к настоящему времени большой теоретический и экспериментальный материал по изучению взаимодействия металлов с различными элементами позволяет рассмотреть этот вопрос с общей точки зрения. Можно показать, что основные виды взаимодействия металлов — образование непрерывных и ограниченных твердых растворов, соединений с металлическим и ионным характером связи или отсутствие взаимодействия элементов с данным металлом — определяются взаимным положением элементов в периодической системе Менделеева. Такой принцип рассмотрения химического взаимодействия металлов между собой позволяет классифицировать элементы по их способности образовывать с выбранным металлом твердые растворы, химические соединения с различным типом связи или определять невозможность какого-либо взаимодействия с этим металлом.

Рассмотрим под этим углом зрения металл — железо, взятое нами в качестве основы для исследования. Для решения этой задачи представим элементы периодической системы в виде развернутой таблицы Менделеева. Выделим из числа этих элементов железо в верхнюю часть этой таблицы и стрелками покажем, с какими элементами железо образует непрерывные и ограниченные твердые растворы, металлические соединения, ионные соединения и с какими элементами оно не взаимодействует. Не развивая здесь мысли о том, чем определяется подобное многообразие характера взаимодействия железа с элементами периодической системы, можно сказать, что оно основывается на различном электронном строении атомов элементов, вытекающем из расположения последних в периодической системе элементов.

Металлы—аналоги, близко расположенные в периодической системе к железу, способны в большей степени к образованию с ним твердых растворов, а элементы, различные своим электронным строением — химическими свойствами, склонны к образованию различного рода соединений. Для железа, имеющего две кристаллические модификации (α и γ), твердые растворы характеризуются двумя классами: ферритовыми (α) и аустенитовыми (γ) твердыми растворами [2]. Как показано на фиг. 1, железо имеет семейство элементов (Cr и V), с которыми оно образует при высоких температурах непрерывные твердые растворы α-ферритового класса. С другими металлами, также близкими по атомному строению и изоморфной с Fe-γ-кристаллической решеткой, железо образует не-

прерывные твердые растворы аустенитового класса; к ним относится большинство металлов — аналогов железа — элементы VIII группы: Ni, Co, Pd, Rh, Pt и Ir, а также в какой-то степени Mn.

Большое семейство элементов образует с железом ограниченные твердые растворы; к ним относятся элементы, несколько удаленные от место-



Фиг. 1. Взаимодействие железа с химическими элементами: семейства, образующие с железом: I — непрерывные твердые растворы с α-Fe; II—непрерывные твердые растворы с γ-Fe; III—ограниченные твердые растворы; IV—ионные соединения; V— не взаимодействующие

положения железа в периодической системе, имеющие различное электронное строение и различие атомных диаметров по сравнению с железом; к ним относятся: из II группы Be, из III группы B, Al, и, возможно, Sc, все элементы IV группы: Ti, Zr, Hf, Th, элементы V группы: Nb и Ta и, возможно, Pa, элементы VI группы: Mo, W и U, из VII группы: Tc, Re, из VIII группы: Ru и Os. С железом образуют ограниченные твердые растворы также некоторые элементы с малыми атомными диаметрами: H, C, N, а также некоторые элементы от I до V групп подгруппы B, начиная от Cu до Sb. К семейству ограниченно растворимых в железе элементов относятся, по-видимому, все элементы группы лантанидов от Ce до Lu и трансурановые элементы—от Np до Mv, хотя литературные данные по их взаимодействию с железом отсутствуют за исключением Ce и Pu.

Большинство элементов, образующих твердые растворы с Fe-α или Fe-γ, склонно давать металлические соединения, которые или возникают в результате превращения твердых растворов, или, как это имеет место в системах с ограниченными твердыми растворами, непосредственно при кристаллизации расплавов подобных систем. С элементами, резко различными по своим химическим свойствам (металлоиды VI и VII групп), железо не способно давать твердых растворов соединений с металлическим характером связи. Железо с этими элементами образует только соединения с ковалентным или ионным типом связи; к ним относятся кислород, сера и их аналоги и группа галоидов (см. фиг. 1). И, наконец, последнее семейство составляют те элементы, относящиеся к металлам, которые не способны взаимодействовать с железом; к ним относятся металлы щелочной и щелочноземельной группы (за исключением Be) и некоторые тяжелые металлы I—V групп, подгруппы B. К последним относятся: Ag, Cd, Hg, Te, Pb, Bi. Это объясняется тем, что взаимодей-

ствие этих металлов с железом должно носить атомный характер, но в силу неблагоприятного размерного фактора и различного электронного строения эти металлы не могут замещать атомы железа или внедряться в его кристаллическую решетку или соединяться в виде различных химических соединений с железом. К невзаимодействующим с железом элементам относятся также все инертные газы (от He до Rn). Таким образом, исходя из общих принципов химического взаимодействия элементов периодической системы с железом, можно их распределить по этим семействам (см. фиг. 1) следующим образом: 1) элементы, образующие с Fe-α и Fe-γ непрерывные твердые растворы,— 9 элементов; 2) элементы, образующие ограниченные твердые растворы и металлические соединения,— 56 элементов; 3) элементы, не образующие твердых растворов, но образующие ионные соединения,— 10 элементов; 4) элементы, не способные к взаимодействию,— 24 элемента.

В ряде предыдущих работ автора [2—6] был проанализирован и обобщен большой экспериментальный материал по образованию твердых растворов и соединений железа в основном в двойных и тройных его системах. Наряду с этим представляет большой интерес исследование взаимодействия элементов с железом в сложных, многокомпонентных системах. Для постановки этой задачи следует решить вопрос, какое максимальное число элементов может участвовать в качестве компонентов в образовании сложных составов сплавов на основе железа. Из приведенной выше классификации элементов периодической системы по их взаимодействию с железом можно считать, что все элементы, входящие в I и II семейства, в равной степени могут участвовать в образовании сплавов железа. Это составляет всего 65 элементов. Таким образом, в предельном случае можно теоретически представить возможность одновременного взаимодействия всех 65 элементов с железом, т. е. равновесные системы железа с максимальным числом компонентов, равным 66.

При исследовании образования таких сложных составов железных сплавов, с числом компонентов до 65, следует исходить из характера их взаимодействия с железом. Одни из них будут давать непрерывные, другие ограниченные твердые растворы с металлическими соединениями. Исходя из этого, можно заранее рассчитать число и предельные концентрации тех элементов, которые при определенном сочетании этих элементов входят в составы ненасыщенных твердых растворов.

Такими элементами для непрерывных твердых растворов ферритового класса будут любые сочетания компонентов: хрома и ванадия с железом; для аустенитовых твердых растворов — никель, кобальт, палладий, родий, платина, иридий и марганец (без учета образования соединений из твердых растворов); с элементами, ограниченно растворимыми в железе, любые сочетания в тех концентрациях, при которых они не достигают предельного насыщения (в индивидуальном или совместном присутствии). Это дает основание выбирать для основы исследования многокомпонентных железных систем не чистое железо, а его твердые растворы, состоящие из 2, 3, 4 и более компонентов или в общем виде из n компонентов. В числе этих компонентов могут участвовать все приведенные выше 65 элементов. Тогда при изучении выбранной многокомпонентной системы можно исходить из одного сложного состава твердого раствора железа (ферритового или аустенитового класса). Этот состав многокомпонентного твердого раствора будет представлять в качестве основы одну фазу. Исходя из этой однофазной системы с n числом компонентов, можно изучать равновесие между этой фазой и другим или другими дополнительно вводимыми компонентами. Изучая равновесие между одной фазой из n числа компонентов и дополнительным компонентом, можно установить характер взаимодействия системы из $n+1$ компонентов в пределах образования одной фазы, если этот элемент входит в состав этого сложного твердого раствора из $n+1$ компонентов, или изучать равно-

весие из двух, трех и более фаз, когда добавляемые элемент или элементы, по мере увеличения их концентрации, вызывают насыщение твердого раствора и появление избыточной фазы или избыточных фаз.

Образование одной, двух или более фаз будет зависеть от индивидуальных химических свойств участвующих элементов в системе из $n+1$ компонентов, от степени химической активности их, подразумевая под последней склонность к образованию металлических соединений в подобной сложной системе. В этих условиях создается возможность сведения сложных многокомпонентных реакций к изучению реакции взаимодействия между одним сложного состава твердым раствором (из $n+1$ компонент) и другим компонентом, способным за пределами насыщения образовывать металлическое соединение или металлические соединения. Применительно к многокомпонентным железным системам на примере с 10 компонентами подобные реакции и равновесия можно представить в виде двух следующих реакций:

1. Образование 10-компонентного твердого раствора

$$Fe + A_a + B_b + C_c + D_d + E_e + G_g + H_h + I_i =$$
$$= Fe(A_a B_b C_c D_d E_e G_g H_h I_i),$$

где A, B, C...— названия элементов, a, b, c...— концентрации этих элементов в 10-компонентном твердом растворе.

2. Образование металлических соединений при избытке одного, двух и более компонентов. В этом случае могут образоваться металлические соединения типа титанидов, алюминидов, карбидов и др. Тогда реакции образования подобных соединений, в случае индивидуальных соединений элементов с железом, можно написать в общем виде следующим образом:

$$pFe + qA = Fe_pA_q$$

или

$$pFe + qA + mB + nC\ldots = Fe_p(A_qB_mC_n\ldots)$$

в случае образования сложных соединений или их твердых растворов. В этих реакциях обозначения p, q, m, n... выражают атомные отношения элементов в соединении с железом.

Таким 10-компонентным твердым раствором на основе ферритового класса (α-Fe) может быть следующий состав: Fe(Cr,V,Mo,W,Nb,Ta,Ti,Al, C), а соединениями в этой системе могут являться Fe_2Ti, Fe_3Al, Fe_3Nb, Fe_3C или же сложные составы этих соединений; $Fe_3(NbTiAl)$; $(CrFeW)_{23}C_6$ и др.

В случае образования металлических соединений при избытке того или другого компонента можно представить образование и другого рода соединений, где не участвует железо, как, например, в случае образования карбидов в некоторых сложных системах по реакции:

$$pMe + qC = Me_pC_q$$

или

$$pMe_1 + qMe_2 + mMe_3 + nC = (Me_{1p}Me_{2q}Me_{3m})C_n,$$

которые представляются в реальных условиях как образование карбидов металлов простого или сложного составов типа: TiC, VC, NbC, TaC, Mo_2C, $Cr_{23}C_6$ или сложных составов типа Ti(Nb, Ta, V) C $(MoW)_2C$ и др.

Последние сложные карбиды, так же как приведенные выше металлические соединения сложного состава, могут быть или двойными, тройными соединениями индивидуального состава или же твердыми растворами на основе этих соединений. И то и другое предположение является вполне реальным, имеющим подтверждение на практике. Составы подобных

сложных карбидов установлены и изучены в ряде многокомпонентных железных сплавов [7—10]. Порядок и последовательность образования этих соединений за пределами насыщения твердых растворов в подобных системах будут определяться термодинамическими условиями равновесия.

В качестве одного из важных термодинамических свойств в характеристике последовательности подобных реакций, например реакций образования карбидов в сложных системах, можно принять теплоту образования этих карбидов. Очевидно, чем больше тепловой эффект образования данного соединения или карбида, тем больше в равновесных условиях вероятность первоочередного его образования в системе. Для того чтобы судить, какой же из карбидов в подобной сложной (10-компонентной) железной системе образуется, выпишем имеющиеся данные по теплотам образования карбидов:

Составы карбидов:	Ni_3C	Fe_3C	Mo_2C	WC	TaC	$Cr_{23}C_6$	NbC	VC	TiC
Теплота образования — ΔH в *ккал/моль*	—9,2	—5,8	—4,0	+8,4	+9,0	+16,0	+19,0	+28,0	+57,0

Как видно из этих данных, первые три карбида (Ni, Fe и Mo) образуются даже с поглощением тепла, а остальные карбиды показывают слева направо последовательное возрастание теплового эффекта. Наибольшим тепловым эффектом характеризуется образование карбида титана, поэтому есть основание предполагать образование в подобных сложных системах в первую очередь карбида титана (TiC) или твердых его растворов типа Ti (V, Nb, Ta)C с изоморфными с ним карбидами ванадия, ниобия, тантала и др.

Исходя из этих рассуждений, можно считать вполне реальным сведение 10-компонентной системы на основе железа в предельном случае к изучению реакции и равновесия между следующими фазами по схеме:

10-компонентная жидкая фаза (расплав) $\rightleftarrows$ 10-компонентный твердый раствор; (1)

10-компонентный жидкий раствор $\rightleftarrows$ 10-компонентный твердый раствор + + избыточная фаза; (2)

10-компонентный жидкий раствор $\rightleftarrows$ твердый раствор + избыточные фазы. (3)

В твердом состоянии равновесие можно представить в следующем виде:

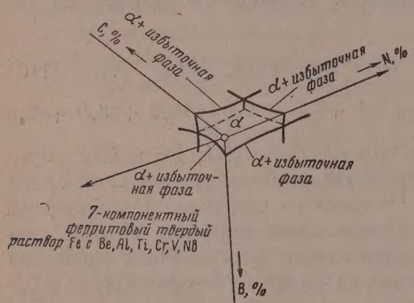
10-компонентный твердый раствор $\rightleftarrows$ избыточная фаза;

10-компонентный твердый раствор $\rightleftarrows$ избыточные фазы.

Такого рода сведение реакций в многокомпонентных системах к реакциям между ограниченным числом фаз позволяет упростить методы изображения равновесий в подобных системах. В этом случае вместо фигур многомерной геометрии, применяемых для изображения многокомпонентных систем [11, 12], можно ограничиться изображением их в пределах трех измерений и, в частности, в виде тетраэдрических фигур. Эти методы изображения описаны в работах [13, 14]. В этих методах изображения равновесия, например применительно к 10-компонентной системе, можно взять ферритовый 7-компонентный твердый раствор, включая в число компонентов те, которые способны с железом давать непрерывные или ограниченные твердые растворы. К ним относятся, например: Cr, V, Be, Al, Ti, Nb и остальное Fe.

Исходя из состава 7-компонентного ненасыщенного твердого раствора, можно изучать реакции при переменном содержании 8-, 9- и 10-го компонентов, откладывая содержание их по трем осям X, Y и Z, проведенным от исходной точки 7-компонентного твердого раствора. Этими дополнительными элементами можно выбрать, например, C, N и B. Изучая изменение состава и строения сложного состава твердого раствора ферритового класса в зависимости от содержания или C, или N, или B, или же в совместном их присутствии, можно изучать 8-, 9- или 10-компонентные системы, определять в зависимости от состава температуры начала и

конца кристаллизации предельные концентрации этих сложных твердых растворов, сопряженные двух-, трехфазные области, определять температурную зависимость растворимости избыточной фазы и определять состав и структуру этой или этих фаз, а также изучать диаграммы состав — свойство этих систем. Результаты исследования подобного равновесия можно изобразить в виде «концентрационного ящика» на основе тетраэдрической фигуры, как это представлено на фиг. 2. На фиг. 2 показана небольшая область 10-компонентного ферритового (α) твердого раствора (так как C, N и B обладают малой растворимостью в α-Fe) и области сопряженных с α-твердым раствором избыточных фаз.



Фиг. 2. Изображение 10-компонентной системы железа на основе ферритовых (α) твердых растворов

Фиг. 3. Изображение 10-компонентной системы железа на основе аустенитовых (γ) твердых растворов

Аналогичным образом можно исследовать и многокомпонентные системы, основой которых являются железные аустенитовые твердые растворы сложного состава. Здесь мы ограничимся примером изучения 10-компонентной системы на основе аустенитовых твердых растворов. В этом случае можно также привести в схематической форме пространственную диаграмму, основанную на 7-компонентном аустенитовом твердом растворе железа, например: с Ni, Co, Pd, Rh, Pt и Ir. Все эти шесть металлов (аналоги железа) образуют с ним непрерывные твердые растворы. Любой состав этого 7-компонентного сплава будет отвечать твердому раствору. Взяв за исходную точку тот или иной состав этого 7-компонентного аустенитового твердого раствора, по трем осям координат можно отложить остальные три дополнительных компонента, например Cr, Al и Ti, и изучать равновесие с этими дополнительными компонентами, аналогично описанному выше для случая 10-компонентных ферритовых твердых растворов. В схематической форме изображение равновесия фаз в подобной 10-компонентной системе можно представить, как это показано на фиг. 3. На фиг. 3 в виде концентрационного ящика показана в пространстве область 10-компонентного γ-твердого раствора и сопряженные с ним области избыточных фаз в зависимости от содержания того или другого компонента.

На основе изложенного выше принципа можно изучать более сложные, чем 10-компонентные, системы железа, выбирая в каждом конкретном случае в качестве исходного состава твердый раствор с n числом компонентов. Исследования в этих направлениях являются новыми; они пока имеют общий характер. В дальнейших работах в этом отношении следует провести экспериментальные исследования и дать количественную характеристику подобным сложным многокомпонентным металлическим системам на основе железа, имеющим большое практическое значение.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен вопрос о взаимодействии железа с различными химическими элементами с точки зрения образования непрерывных, ограниченных твердых растворов на основе α и γ его модификаций и металлических соединений.

2. Элементы, образующие непрерывные твердые растворы с железом, расположены в VIII группе или вблизи этой группы и имеют изоморфную кристаллическую структуру с железом.

3. По мере удаления элементов периодической системы от группы железа и увеличения различия в химических свойствах атомов уменьшается растворимость элементов в железе и начинает проявляться склонность к образованию металлических соединений.

4. Установлено, что из общего числа элементов периодической системы железо способно взаимодействовать с 65 элементами, с большинством из которых оно образует твердые растворы.

5. Исходя из возможности одновременного растворения в железе α- и γ-модификациях многих элементов, показаны пути и методы синтеза многокомпонентных железных сплавов, а также рассмотрены вопросы равновесия между фазами в подобных сложных системах.

Институт металлургии
им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
13.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 397.
2. И. И. Корнилов, Железные сплавы, т. 2, Изд. АН СССР, М., 1951.
3. И. И. Корнилов, Докл. АН СССР 91, 261 (1953).
4. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 795.
5. И. И. Корнилов, Успехи химии 21, 1045 (1952).
6. И. И. Корнилов, Железные сплавы 3, Изд. АН СССР, М., 1956.
7. А. П. Гуляев, Сб. «Новое в металловедении», Машгиз, М., 1948, стр. 5.
8. Н. Ф. Лашко и М. Д. Нестерова, Сб. «Влияние термической обработки на структуру жаропрочных сталей», ЦНИИТМАШ, № 46, Машгиз, 1951.
9. В. Цейтлин и М. А. Филатова, Металловедение и обработка металлов, № 1, 12 (1956).
10. A. Ferro, S. Gallo, C. P. Galotto, Metallurgia ital. 48, 361 (1956).
11. В. П. Радищев, Изв. СФХА АН СССР 23, 46 (1953).
12. Ф. Н. Перельман, Ж. неорган. химии 1, 2532 (1956).
13. И. И. Корнилов, Докл. АН СССР 81, 191 (1951).
14. И. И. Корнилов, Ж. неорган. химии 1, 1368 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 7

Д. П. БОГАЦКИЙ, И. А. МИНЕЕВА и Г. Г. УРАЗОВ

ОСНОВЫ НОВОГО КОМПЛЕКСНО-КОНВЕРСИОННОГО МЕТОДА ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСНЫХ, СИЛИКАТНЫХ И СМЕШАННЫХ РУД

С целью решения весьма актуальной и сложной проблемы комплексной переработки бедных железо-никелево-кобальтовых руд ранее [1—5] был предложен и детально разработан достаточно эффективный процесс их комплексного восстановления с последующим выщелачиванием слабыми растворами серной кислоты. Практическая реализация этого метода в больших масштабах современного промышленного производства встречает существенные экономические затруднения вследствие отсутствия возможности производственной регенерации затраченных реагентов, что обуславливает безвозвратное расходование значительных количеств привозной технической серной кислоты, подлежащей транспортированию на большие расстояния, от сернокислотных заводов к месторождениям перерабатываемых руд. Поэтому в самое последнее время особо актуальным становится вопрос о возможности рентабельного промышленного производства необходимых для гидрометаллургии слабых растворов серной кислоты за счет утилизации отбросных сернистых газов на действующих заводах, находящихся вблизи от потребителей больших количеств сернокислотных растворов низких концентраций.

В результате обширных исследований советских и зарубежных ученых [6—12] были разработаны сульфатно-железный и абсорбционно-каталитический методы производства слабых растворов серной кислоты из сернистых газов, подлежащих утилизации. Получающиеся этими методами растворы серной кислоты по своей концентрации вполне пригодны для разработанного ранее [1] процесса сернокислотного выщелачивания восстановленных никелево-кобальтовых руд. Однако достаточно высокое комплексное извлечение ценных металлов из восстановленных руд слабыми растворами серной кислоты достигается только при подогреве пульпы в процессе выщелачивания до 90—99°, что является существенным усложнением разработанного процесса, весьма нежелательным в производственных условиях. Кроме того, необходимость организации отдельно обособленного производства сернокислотных растворов из сернистых газов значительно усложняет промышленную технологическую схему разработанного метода и его производственное аппаратурное оформление. Поэтому максимально возможное упрощение условий практического осуществления предложенного метода имеет первостепенное промышленное значение.

Изыскание эффективной методики радикального устранения указанных существенных осложнений в промышленной реализации процесса сернокислотного выщелачивания восстановленных железо-никелево-кобальтовых руд и разработка нового более простого, универсального и высокорентабельного метода комплексной химической переработки различных окисных, силикатных и смешанных руд и являлись целью настоящих исследований.

В качестве теоретических основ предлагаемого оригинального метода химической переработки руд в соответствии с его физико-химической сущностью были экспериментально исследованы принципиальная возможность и условия комплексного, совмещенного по месту и времени, проведения в одной и той же компактной аппаратуре следующих взаимно связанных физико-химических процессов: абсорбции сернистых газов и превращения сернистого в серный ангидрид, образования сернистой и серной кислот в растворе, взаимодействие их со свежевосстановленными металлами и их низшими окислами, образование сульфитов и сульфатов в растворе и их превращения, окисление сульфата закиси железа в сульфат окиси, взаимодействие его с сернистым газом и с окисными, силикатными и сульфидными минералами извлекаемых металлов, значение повышенной активности указанных взаимодействующих реагентов в момент их возникновения и влияние этого фактора на интенсивность соответствующих процессов, контактно-каталитические явления и другие факторы, интенсифицирующие предложенный процесс в специфических условиях его комплексной реализации.

Таким образом, в отличие от недавно разработанных и осуществляемых в специальной обособленной аппаратуре сульфатно-железного и абсорбционно-каталитического способов получения слабых растворов серной кислоты была поставлена задача прямой регенерации и активации кислотных и сульфатных реагентов-растворителей непосредственно в процессе химической обработки минерального сырья без затраты привозных товарных реагентов-растворителей (серной кислоты, сульфата окиси железа и др.). С целью максимальной простоты и экономичности производственной реализации предложенного метода для совмещенного по месту и времени эффективного осуществления указанных различных физико-химических процессов была принята обеспечивающая их протекание простейшая аэрация пульпы, состоящей из воды и восстановленной руды, воздухом, содержащим сернистые газы.

Наряду с выявлением принципиальной возможности эффективного осуществления столь простого совмещения сложных процессов непрерывной регенерации кислотных и сульфатных реагентов за счет сернистых газов и процессов химической переработки полиметаллических руд, в задачи исследования входило: 1) исследование зависимости интенсивности всего комплексного процесса от различных физико-химических условий его практического проведения и 2) выявление простейших оптимальных условий одновременного интенсивного протекания и эффективного производственного осуществления различных, но взаимно связанных процессов регенерации реагентов-растворителей и их взаимодействия с обрабатываемым минеральным сырьем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований Главным управлением никелевой промышленности были предоставлены 4 типичные силикатноокисные железоникелевые руды главнейших промышленных месторождений СССР: силикатноокисная руда Уфалейского месторождения, силикатноокисная руда Батамшинского месторождения и две силикатноокисных руды Шелеинского месторождения. Ввиду первостепенного значения химико-минералогического состава и физико-химических свойств обрабатываемых руд для интенсивного протекания предложенного комплексного процесса было проведено их детальное физико-химическое исследование современными методами аналитической химии, минералогического, механического, ситового, магнитного, дифференциального, термического и денсиметрического анализов. Кроме того, было подробно изучено их поведение в процессах кальцинации и восстановления различными восстановителями, в результате чего были установлены оптимальные ус-

ловия практического осуществления процесса их комплексного прямого восстановления, имеющего решающее значение с точки зрения технической эффективности предложенного метода химической переработки этих руд.

По результатам проведенных исследований силикатноокисная руда Уфалейского месторождения макроскопически представлена желто-бурой охристо-глинистой массой со слабо выраженной сланцевой текстурой и с тонкими линзовидными включениями нонтронита и сильно выщелоченного хризотила. Железо в руде присутствует в виде окислов, гидроокислов и в силикатной форме.

Носителями никеля в этой руде являются: 1) глинистые фракции, содержащие соединения никеля в адсорбированном виде; 2) нонтронит; 3) ферригалуазит; 4) охристый гидрогетит. Явно индивидуализированных никелевых минералов, за исключением весьма редких, единичных чешуек непуита, в исследованной руде нет. Результаты химико-минералогического исследования уфалейской руды показывают, что эта руда относится к типу бедных силикатноокисных тальковатых железо-никелевых руд и является характерной для промышленных месторождений Уфалейского района.

Силкатноокисная руда Батамшинского месторождения макроскопически представлена рыхлой охристой массой темно-бурого цвета, содержащей многочисленный обломочный материал, состоящий из выщелоченного слегка керолитизированного, нонтронитизированного и опализированного серпентинита, опала, нонтронита, доломита и серпофита. По своему химико-минералогическому составу эта руда, как состоящая в основном из охры и нонтронитизированного, а также выщелоченного серпентинита, относится к типу смешанных руд.

Железо в Батамшинской руде присутствует в виде окислов, гидроокислов и в силикатной форме. Никель, переходящий преимущественно в немагнитные фракции, содержится в этой руде в виде следующих минералов: 1) гарниерита; 2) асболана; 3) псиломеланвада; 4) нонтронита; 5) серпентина; 6) керолита и 7) в гидроокислах железа. По количеству никельсодержащих минералов в руде преобладают нонтронит и гидроокислы железа. Относительные количества индивидуализированных никелевых силикатов весьма незначительны. Исследованная силикатноокисная железо-никелевая руда Батамшинского месторождения является характерной для промышленных месторождений Орско-Актюбинского района.

Перед химической обработкой предложенным методом руды измельчались до степени измельчения — 100 меш и подвергались комплексному восстановлению в разработанных ранее оптимальных условиях, обеспечивающих получение восстановленных железа, никеля и кобальта в состоянии максимальной химической активности в гидрометаллургических процессах [1, 2]. Выщелачивание руд после их комплексного восстановления производилось в цилиндрическом стеклянном сосуде, в который воздуходувкой лабораторного типа подавался воздух, содержащий сернистые газы. Навеска руды при выщелачивании в лабораторных условиях составляла 50—75 *г*, а в укрупненных испытаниях — от 500 до 1000 *г*.

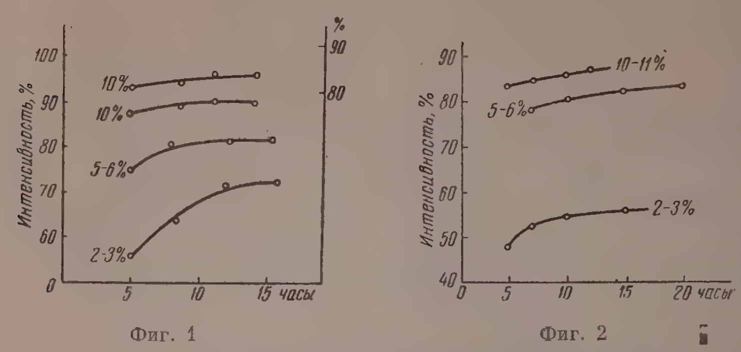
Результаты исследований, проведенных в различных вариантных условиях в лабораторном и укрупненном масштабах, показали, что предложенным примитивно простым методом достигается одновременное успешное осуществление процессов абсорбции и взаимодействия кислорода воздуха и сернистых газов с компонентами аэрируемой пульпы, приводящее к непрерывному образованию в ней растворов серной и сернистой кислот. Таким образом, непосредственно в процессе аэрации воздухом, содержащим сернистые газы, пульп, состоящих из воды и обрабатываемых руд после их комплексного прямого восстановления, легко достигается

получение слабых растворов серной и сернистой кислот, необходимых для осуществления надлежащих реакций комплексной химической переработки этих руд. Образующиеся непрерывно в процессе аэрации пульпы, т. е. прогрессивно регенерирующиеся растворы сульфокислот, настолько реакционно активны в момент своего образования, что процессы их взаимодействия со свежевосстановленными металлами, подлежащими извлечению из обрабатываемых руд, достаточно интенсивно протекают без всякого подогрева пульпы. Специально проведенными сравнительными опытами выщелачивания тех же руд заранее приготовленными растворами технической серной кислоты установлена значительно меньшая их реакционная активность, вследствие чего совершенно необходимым при сернокислотном выщелачивании является подогрев пульпы до 90—99°, что весьма усложняет производственную реализацию этого процесса в промышленных масштабах.

Большое практическое значение, кроме того, имеет и происходящее в процессе аэрации пульпы окисление сульфитов извлекаемых металлов в их сульфаты и, в частности, дальнейшее окисление сульфата закиси железа в сульфат его окиси. Достигая активных концентраций, непрерывно получающиеся в процессе аэрации, т. е. прогрессивно регенерирующиеся, растворы сульфата окиси железа существенно интенсифицируют выщелачивание руд, так как они в момент своего образования активно ускоряют протекание процесса регенерации раствора серной кислоты и непосредственно доизвлекают недовосстановленные силикатно-окисные [13] и сульфидные минералы ценных извлекаемых металлов. Получающиеся в процессе аэрации пульпы растворы сульфата окиси железа, как и сернокислотные растворы, также значительно более реакционно активны, чем заранее приготовленные.

Обеспечиваемая таким образом повышенная реакционная активность кислотных и сульфатных реагентов-растворителей, прогрессивно регенерирующихся непосредственно в процессе аэрации пульпы, и освещенные ниже контактно-каталитические факторы обуславливают достаточные эффективность и интенсивность предложенного простейшего метода комплексной химической переработки полиметаллических руд, что и явствует из результатов его исследования, графически представленных на фиг. 1—11.

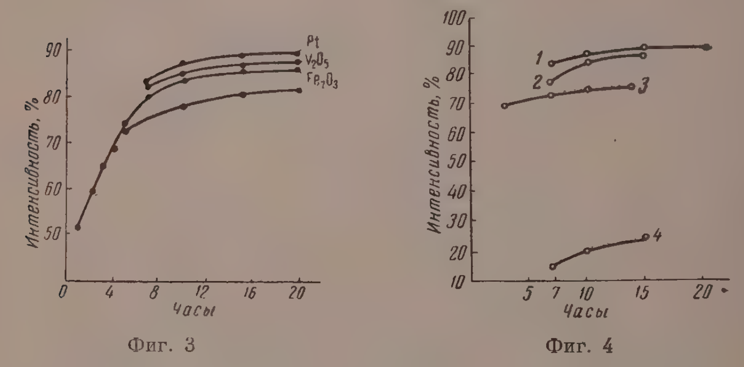
Как следует из полученных экспериментальных данных, исследование зависимости интенсивности предложенного процесса от температуры выщелачивания показало, что обычно достигаемое извлечение никеля (без выщелачивания «хвостов») доходит до 88,64%; с обработкой же «хвостов» раствором сульфата окиси железа достигается практически полное извлечение этого металла, повышающееся до 96—98%. Таким образом, выщелачивание исследованных руд предложенным методом и без подогрева пульпы в процессе выщелачивания дает достаточно высокое извлечение ценных металлов. Поэтому следует считать, что процесс выщелачивания исследованных руд предложенным методом с достаточной эффективностью может быть проведен без всякого внешнего подогрева пульпы в процессе аэрации. Подогрев же пульпы до 40—60° несколько повышает интенсивность протекания процессов выщелачивания. Некоторое повышение интенсивности процессов при подогреве пульпы позволяет считать целесообразной подачу свежевосстановленной руды в процесс выщелачивания в горячем состоянии, т. е. при температурах до 80—90°. Эффективность процессов выщелачивания предложенным методом значительно выше, чем у ранее исследованных [1, 3, 5] процессов электромагнитной сепарации и, следовательно, кричного способа, а также сернокислотного и аммиачного выщелачивания в тех же условиях, но несколько уступает эффективности метода хлорирования никелево-кобальтовых руд [2, 5, 18, 19]. Теоретически обоснованная и экспериментально доказанная достаточно высокая эффективность процессов вы-



Фиг. 1 Фиг. 2

Фиг. 1. Зависимость суммарной интенсивности физико-химических процессов комплексно-конверсионного метода от длительности аэрации и содержания SO_2 в аэрирующем воздухе

Фиг. 2. Влияние концентрации сернистого газа в аэрирующем воздухе на интенсивность процесса (с батамшинской рудой)

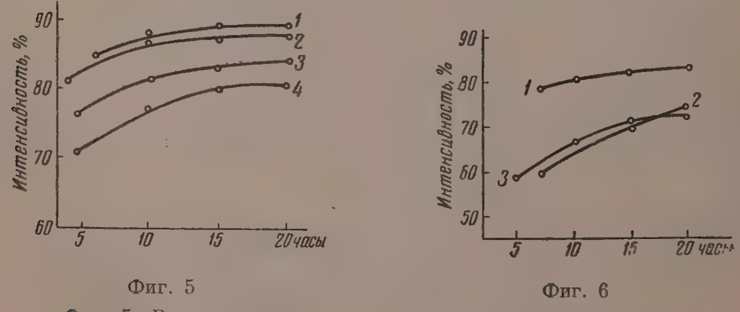


Фиг. 3 Фиг. 4

Фиг. 3. Интенсивность процесса в зависимости от продолжительности реакций выщелачивания аэрацией воздухом, содержащим 5—6% SO_2

Фиг. 4. Интенсивность процесса в зависимости от метода регенерации реагентов-растворителей:

1 — комплексно-конверсионный; *2* — сульфатно-окисно-железный; *3* — абсорбционно-каталитический; *4* — кислотный



Фиг. 5 Фиг. 6

Фиг. 5. Влияние катализаторов на интенсивность процесса:

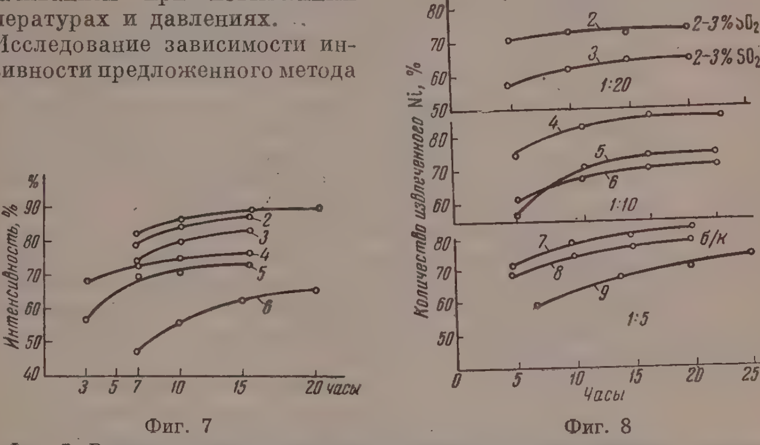
1 — платина; *2* — V_2O_5; *3* — Fe_2O_3; *4* — без катализатора

Фиг. 6. Влияние катализаторов на интенсивность процесса (батамшинская руда):

1 — платина; *2* — Fe_2O_3; *3* — без катализатора

щелачивания предложенным методом, без всякого расхода товарных кислотных и других реагентов-растворителей, без подогрева пульпы и без применения повышенных давлений в процессе выщелачивания, является существенным практическим преимуществом предложенного процесса как более простого по сравнению с сернокислотным и аммиачным выщелачиванием при повышенных температурах и давлениях.

Исследование зависимости интенсивности предложенного метода



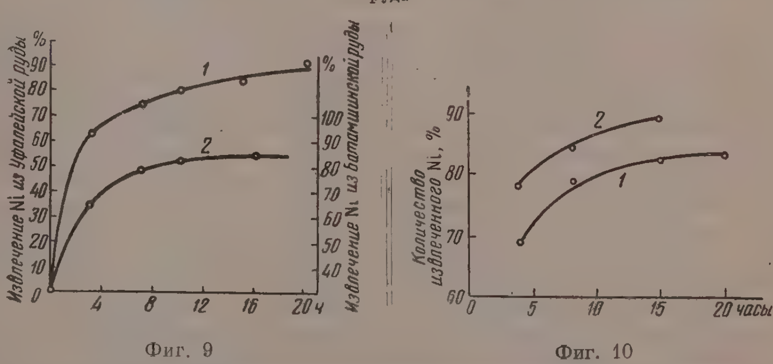
Фиг. 7 Фиг. 8

Фиг. 7. Влияние состава исходного раствора на интенсивность процесса в связи с химизмом регенерации реагентов-растворителей:

1 — уфалейская руда, H_2O, Pt; *2* — уфалейская руда, $Fe_2(SO_4)_3$, Pt; *3* — батамшинская руда, $Fe_2(SO_4)_3$, Pt; *4* — уфалейская руда, $MnSO_4$, Pt; *5* — батамшинская руда, $MnSO_4$, Pt; *6* — уфалейская руда, $MnSO_4$, без катализатора

Фиг. 8. Извлечение никеля из силикатных руд предложенным методом в зависимости от условий его осуществления:

1, 2, 4, 7, 8 — уфалейская руда; *3, 5, 9* — батамшинская руда; *6* — халиловская руда



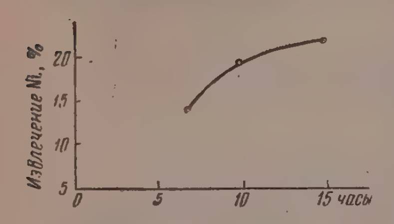
Фиг. 9 Фиг. 10

Фиг. 9. Извлечение никеля из уфалейской (*1*) и батамшинской (*2*) силикатных руд предложенным методом

Фиг. 10. Извлечение никеля из шелеинских руд типа охры (*1*) и карстового алеврита (*2*) предложенным методом

от продолжительности процесса выщелачивания в исследованных простейших условиях его проведения показало, что в течение первых 5—7 час. аэрации может быть извлечено ~84% ценных металлов. Интенсивность перехода их в раствор при извлечении сверх 85% существенно понижается. С точки зрения продолжительности описываемый процесс также значительно интенсивнее исследованных ранее: электромагнитной сепарации, сернокислотного и аммиачного выщелачивания в тех же условиях, но существенно менее интенсивен, чем предложенный Богац-

ким метод восстановительно-окислительного хлорирования железо-никелево-кобальтовых руд [2, 5, 18, 19] с получением извлекаемых металлов в одном компактном агрегате для хлорирования с непрерывной попутной регенерацией и активацией необходимых восстановительных и окислительных реагентов в том же агрегате. И по извлечению металлов, и по продолжительности предложенный процесс также значительно интенсивнее сернокислотного и аммиачного выщелачивания, проведенных в тех же условиях. Оптимальные условия проведения разработанного процесса для каждой конкретной руды несколько различны, а поэтому должны корректироваться в каждом отдельном случае эмпирически. Продолжительность этого процесса может быть значительно сокращена за счет повышения температуры и давления, аналогично производственным условиям промышленного аммиачного выщелачивания и других гидрометаллургических процессов, а также применением катализаторов.



Фиг. 11. Извлечение никеля из уфалейской руды, заранее приготовленной смесью сульфокислот в прочих равных условиях, оптимальных для предложенного метода регенерации и активации этих кислот

Исследование зависимости интенсивности изучаемых процессов от концентрации сернистых газов в аэрирующем воздухе показало, что интенсивность процессов кислотообразования и выщелачивания существенно зависит от этого фактора; она изменяется в некоторой прямой зависимости от содержания сернистых газов в воздухе, подаваемом в пульпу. Интенсивность процесса выщелачивания при аэрации пульпы воздухом, содержащим 2—3% сернистого ангидрида, еще недостаточна, хотя она уже и превышает интенсивность аммиачного процесса в аналогичных условиях. Вполне достаточной с точки зрения необходимой интенсивности процесса является концентрация сернистых газов в аэрирующем воздухе, равная 5—6%. Увеличение содержания сернистых газов в аэрирующем воздухе весьма желательно, так как оно является основным фактором, существенно повышающим интенсивность процессов регенерации сульфокислот и выщелачивания ценных металлов, извлекаемых из руд. Никаких особых требований к качеству и составу сернистых газов при этом предъявлять нет необходимости. Практически могут быть использованы обжиговые и конверторные газы заводов цветной металлургии [14—16], а также сернистые газы, получающиеся при обжиге пирита, пиритных хвостов и тому подобных серусодержащих материалов в механических многоэтажных и вращающихся барабанных промышленных печах.

Исследование зависимости интенсивности предложенного процесса от величины отношения твердого к жидкому при выщелачивании показало существенное влияние этого фактора. Интенсивность изучавшихся процессов при увеличении отношения т : ж от 1 : 20 до 1 : 3 изменяется в некоторой обратной зависимости от величины этого отношения. Достаточно высокая интенсивность процесса выщелачивания достигается уже при величине отношения т : ж, равной 1 : 5. Это является существенным практическим преимуществом разрабатываемого способа по сравнению с сернокислотным и промышленным аммиачным выщелачиванием, дающими значительно большее количество производственных растворов.

Исследование зависимости интенсивности разработанного процесса от состава исходного раствора и от метода регенерации сульфокислот в процессе выщелачивания показало, что наибольшая интенсивность выщелачивания достигается при аэрации воздухом, содержащим сернистые газы, пульпы, состоящей из свежевосстановленной руды и воды. Несколько меньшая, но достаточно высокая интенсивность процесса дости-

гается при аэрации в тех же условиях пульпы, состоящей из той же руды и подкисленного водного раствора сульфата окиси железа. Существенно ниже, чем при комплексно-конверсионном и сульфатно-железном методе регенерации сульфокислот, интенсивность процесса выщелачивания при аэрации в тех же условиях пульпы, состоящей из той же руды и водного раствора сульфата марганца (абсорбционно-каталитический метод). Таким образом, наиболее эффективным методом регенерации кислотных и сульфатных реагентов-растворителей непосредственно в процессе выщелачивания исследованных руд является комплексно-конверсионный, практически заключающийся в аэрации пульп, состоящих из свежевосстановленных руд и воды, воздухом, содержащим сернистые газы.

Следовательно, разработанный комплексно-конверсионный метод химической переработки полиметаллических железных руд выщелачиванием их растворами сульфокислот и сульфата окиси железа совмещается с достаточно эффективным методом попутной регенерации активных кислотных и сульфатных реагентов-растворителей непосредственно в процессе выщелачивания. Это обуславливает возможность эффективной химической переработки исследованных типовых руд без всякого расхода товарной серной кислоты и других реагентов-растворителей.

Проведенное с целью изыскания путей дальнейшей интенсификации разработанного метода исследование влияния различных конверсирующих катализаторов и активаторов на его интенсивность показало благоприятное каталитическое воздействие окиси железа, пятиокиси ванадия и платины на интенсивность процессов регенерации растворителей и выщелачивания руд. Наиболее эффективным катализатором является платина, действие которой в исследованных условиях повышает извлечение металлов в среднем на 7—10%. Конверсирующее действие пятиокиси ванадия в качестве катализатора повышает извлечение металлов в исследованных условиях в среднем на 5—7%. Наименее эффективно применение окиси железа в качестве конверсирующего катализатора, повышающее извлечение металлов в исследованных условиях в среднем на 1,5—3%.

Однако интенсивность предложенного процесса может быть существенно повышена не только применением катализаторов. Сравнительное изучение результатов исследования влияния катализаторов и концентрации сернистых газов в аэрирующем воздухе на интенсивность предложенного процесса показывает, что еще более эффективно повышает интенсивность этого процесса увеличение концентрации сернистых газов в аэрирующем воздухе; это также весьма легко осуществимо в промышленных условиях без существенного усложнения технологической схемы предложенного процесса и его аппаратурного оформления. При этом разработанный процесс может быть достаточно эффективно проведен и без применения катализаторов. Необходимые же сернистые газы повышенных концентраций могут быть получены весьма недорогим и простым процессом обжига пиритного и другого сульфидного минерального сырья, например пиритных хвостов обогатительных фабрик, во вращающихся или других печах, что давно освоено в химической промышленности.

Наряду с большой простотой технологической схемы и аппаратурного оформления, разработанный метод выгодно отличается своей дешевизной и высокой рентабельностью, вследствие отсутствия нужды в расходовании каких-либо товарных химических реагентов-растворителей, как это необходимо для сернокислотного, аммиачного и других процессов химико-металлургической переработки руд [17—18]. По своей комплексной сущности, простоте и рентабельности комплексно-конверсионный метод химической переработки и обогащения исследованных руд является безусловно более приемлемым для массового промышленного производства, чем сернокислотный, аммиачный, кричный и урало-каледонский способы переработки этих руд [19].

ВЫВОДЫ

1. В результате теоретических и экспериментальных исследований различных восстановительно-окислительных и других процессов разработан новый комплексно-конверсионный метод химической переработки окисных, силикатных и смешанных руд металлов железной группы.

2. Разработанный метод отличается сочетанием благоприятных физико-химических условий для одновременного интенсивного протекания не только различных реакций химической переработки минерального сырья, но и физико-химических процессов прогрессирующей регенерации необходимых для этого реагентов-растворителей, отличающихся повышенной реакционной активностью в гидрометаллургических процессах.

3. Изложены физико-химические основы разработанного метода и выявлены активирующие факторы, обуславливающие его высокую интенсивность, эффективность и технологичность.

4. Показаны существенные преимущества предложенного метода перед ранее разработанным и сернокислотным и аммиачным процессом, применяемым в производственных масштабах зарубежной промышленностью.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
3.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1944, 272; 1948; 194; Д. П. Богацкий и Г. Г. Уразов, там же 1956, 1029; Отд. техн. н. 1956, 1159.
2. Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР. Отд. техн. н. № 9, 629 (1944), № 6, 891 (1946); № 12, 1809 (1946); № 1, 105 (1947).
3. Д. П. Богацкий, Сб. научных трудов Моск. ин-та цветных металлов, № 6, 58 (1938); № 11, 73 (1945).
4. Д. П. Богацкий и Г. Г. Уразов, Изв. АН СССР. Отд. техн. н. № 3, 108 (1955); Докл. АН СССР 45, 65 (1944); 55, 849 (1947).
5. Д. П. Богацкий, Ж. прикл. химии 17, 346 (1944); 20, 81 (1947); Ж. общ. химии 21, 3 (1951).
6. В. В. Стендер, В. Д. Пономарев и др., Изв. Казах. фил. АН СССР, сб. «Гидроэлектрометаллургия в Казахстане», 1947.
7. И. Л. Пейсахов и др., Тр. НИОГАЗ 19, 37 (1940).
8. И. Н. Кузьминых и Т. Б. Бомштейн, Тр. МИХМ, Каф. хим. технологии, 3, 1947.
9. C. E. Wood и др., Rep. Inv. Bureau of mines, № 3609, 2 (1949).
10. W. E. Keyes, Bull. Bureau of Mines, № 321, 3 (1930).
11. G. L. Oldright и др. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 73, 84 (1926).
12. O. E. Ralston и др., Bull. Bureau of Mines, № 200, 2 (1927).
13. Г. Г. Уразов и Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1037.
14. В. И. Смирнов, Окислительный обжиг медных руд и концентратов, ОНТИ, Свердловск, 1938, стр. 101.
15. С. Н. Барабошкин, Бессемерование медных штейнов, ОНТИ, Свердловск, 1936, стр. 97.
16. А. А. Пейдлер, Металлургия никеля, ГОНТИ, М., 1938, стр. 90.
17. И. Н. Плаксин и Д. М. Юхтанов, Гидрометаллургия, Металлургиздат, М., 1947.
18. Д. П. Богацкий и Г. Г. Уразов, Ж. прикл. химии 20, 31 (1947); 31, 203 (1958); 31, 325 (1958).
19. Д. П. Богацкий и Г. Г. Уразов, Изв. АН СССР. Отд. техн. н. 1955, 120; Отд. хим. н. 1948, 203; 1957, 898.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

С. З. МАКАРОВ и Н. К. ГРИГОРЬЕВА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 19. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БАРИЯ

Изучение тройной системы $Ba(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ [1] показало, что равновесными твердыми фазами перекисного типа являются октогидрат, моно- и дипергидраты перекиси бария: $BaO_2 \cdot 8H_2O$, $BaO_2 \cdot H_2O_2$ и $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$. Построенная на основании данных изотерм растворимости политермическая диаграмма полей кристаллизации твердых фаз этой системы в проекции на плоскость t° — % H_2O_2 в жидкой фазе, позволила определить области существования этих фаз в зависимости от температуры и концентрации перекиси водорода в растворах, а также и условия их образования.

Октогидрат перекиси бария $BaO_2 \cdot 8H_2O$ представляет собой чешуйчатые кристаллы белого цвета с перламутровым блеском, склонные к образованию дендритных скоплений, анизотропные в поляризованном свете. Кристаллы принадлежат к тетрагональной сингонии с параметрами кристаллической решетки, по Шинеману и Кинг [2], равными $a = 6{,}51$ Å и $c = 5{,}75$ Å. На воздухе медленно выветриваются, карбонизируются и тускнеют, водой гидролизуются, спиртом дегидратируются. По данным Ногареда [3], дегидратация легко протекает до 0,5 молекулы воды; остаточная вода удаляется только при температуре выше 200° с частичным разложением BaO_2. Плотность $BaO_2 \cdot 8H_2O = 2{,}29$ и молекулярный объем равен 136,8. По данным Тенара [4] и Шёне [5], растворимость составляет $\sim 0{,}168$ части $BaO_2 \cdot 8H_2O$ в 100 частях воды.

Ризенфельд и Ноттебом [6] показали, что пергидраты перекиси бария являются вполне индивидуальными соединениями. Если $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ образуется при смешивании раствора какой-либо бариевой соли с перекисью водорода и осаждении аммиаком при охлаждении, то $BaO_2 \cdot H_2O_2$ возникает в этих условиях, но при температуре выше 30°. Дипергидрат перекиси бария — очень мелкие белые кристаллы, а монопергидрат перекиси бария — желтоватые кристаллы моноклинной сингонии [5]. Форкран [7] наблюдал при разложении $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ образование $BaO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$.

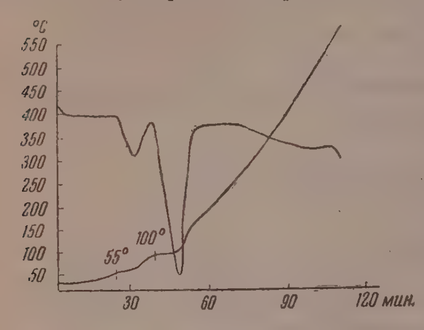
Перекись бария, образующаяся при дегидратации гидрата или пергидратов перекиси бария, почти белый порошок очень мелких кристаллов, принадлежащих к тетрагональной сингонии [8] с параметрами кристаллической решетки, по последним данным [9], $a = 5{,}384$ Å и $c = 6{,}841$ Å. Плотность $BaO_2 = 4{,}958$, молекулярный объем равен 30,0 [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые фазы системы $Ba(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$, а также безводная перекись бария были выделены в свободном состоянии, затем подвергнуты термическому анализу и исследованию их устойчивости при различ-

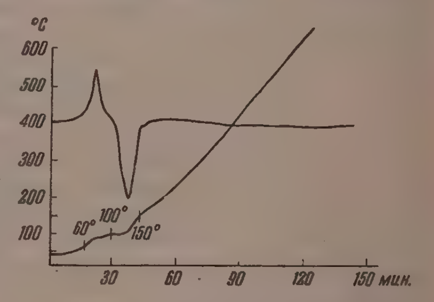
ных условиях. Некоторые образцы подвергались качественному рентгенофазовому анализу и были сняты их микрофотографии. Термический анализ осуществлялся методом снятия дифференциальных кривых нагревания на фоторегистрирующем пирометре Курнакова.

Октогидрат перекиси бария $BaO_2 \cdot 8H_2O$. Кривая нагревания $BaO_2 \cdot 8H_2O$ (фиг. 1) в интервале температур, связанных с процессом дегидратации, имеет два основных эндотермических эффекта: при 55 и 100°. Поскольку перекись бария имеет только один гидрат, здесь не происходит ступенчатой дегидратации. Первый эффект соответствует плавлению и отщеплению воды, второй — обезвоживанию до полугидрата перекиси бария $BaO_2 \cdot 0{,}5H_2O$. Незначительный эффект при 150°, по-видимому, соответствует выделению остаточной 0,5 молекулы воды. Как известно, существенно иначе протекает процесс дегидратации некоторых гидратов перекисей других щелочноземельных металлов. Так, например, кривая нагревания октогидрата перекиси кальция имеет два аналогичных эндотермических эффекта при 45—50° и 100°, но дегидратация протекает ступенчато: сначала до дигидрата перекиси кальция $CaO_2 \cdot 2H_2O$, а затем до безводной перекиси CaO_2.



Фиг. 1. Кривая нагревания $BaO_2 \cdot 8H_2O$

Дипергидрат перекиси бария $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ в обычных условиях неустойчивое соединение, но как твердая фаза тройной системы $Ba(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O он существует в очень больших пределах концентрации перекиси водорода и температур в равновесии с жидкой фазой. $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ получается в виде белых, мелких кристаллов, которые имеют тенденцию к скоплениям, обладают оптической анизотропией. Кривая нагревания $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$, содержащего 18,50% активного кислорода и 59,60% BaO (фиг. 2), в интервале температур, связанных с процессом разложения кристаллизационной перекиси водорода и дегидратации, характеризуется наличием двух основных эффектов. При 60—70° экзотермический эффект соответствует выделению активного кислорода из перекиси водорода и при 100° эндотермический эффект отвечает выделению воды, образующейся при разложении H_2O_2. При 150° опять повторяется незначительный эффект выделения остаточной воды.



Фиг. 2. Кривая нагревания $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$

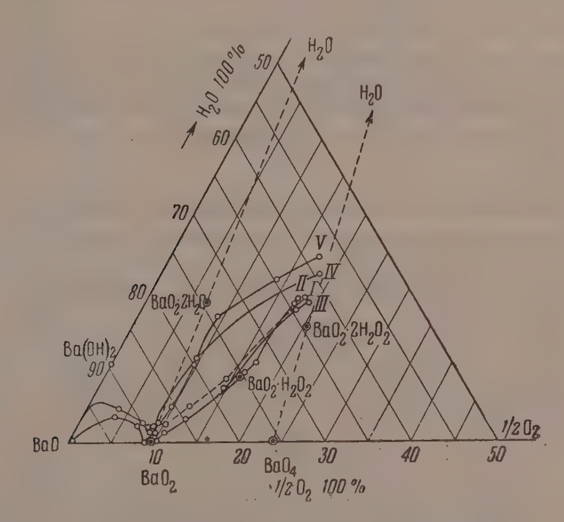
Процесс распада дипергидрата перекиси бария в разных условиях протекает различно. Пытаясь выяснить направление этого процесса, мы исследовали устойчивость этого соединения различными способами: в вакууме, над H_2SO_4 при комнатной температуре, при нагревании до 50° в изотермических условиях, при постепенном нагревании до 900°, а также при пониженных температурах $\sim$ —5—0°. При температуре от 0 до 50° происходит постепенное разложение $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$: сначала выделяется активный кислород из одной молекулы H_2O_2, вещество рыжеет и превращается в $BaO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ или $BaO_2 \cdot H_2O_2$, затем, теряя активный кислород, из второй молекулы H_2O_2 переходит в BaO_2. Кривые *I*, *II* и *II* на фиг. 3 показывают этот распад, протекающий через $BaO_2 \cdot H_2O_2$.

Таблица 1

Изменение состава $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ при нагревании в открытых сосудах до 900°

Температура в °С	Анализ в вес. %		Потеря акт. O_2 в вес. %	Потеря акт. O_2 в вес. % в интервалах температур	Расчет состава в вес. %			
	акт. O_2	BaO			BaO_2	H_2O_2	H_2O	BaO
Исход н.	18,5	59,60	—	—	65,70	26,10	8,20	
100	9,5	79,24	9,00	9,00	87,51	2,49	10,00	
150	9,28	79,23	9,22	0,22	87,15	2,18	10,67	
200	9,08	88,22	9,42	0,20	97,24	—	2,00	0,76
300	9,00	89,05	9,50	0,08	95,33	—	1,95	2,72
500	8,38	90,04	10,12	0,62	88,78	—	1,58	9,64
600	7,38	90,06	11,12	1,00	78,18	—	2,56	19,26
700	3,41	92,07	15,09	3,97	36,11	—	4,52	59,37
800	0,46	94,01	18,04	2,95	4,87	—	5,53	89,60
900	0,06	99,50	18,44	0,40	0,57	—	—	99,50

При термическом распаде $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$, осуществляемом при нагревании в открытых сосудах до 900°, вещество теряет сначала весь активный кислород из обеих молекул H_2O_2, затем происходит дегидратация и только выше 500° интенсивно разлагается сама BaO_2. Подобный характер распада представлен кривыми *IV* и *V* фиг. 3, а в табл. 1 приведены данные изменения состава $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ в этих условиях.

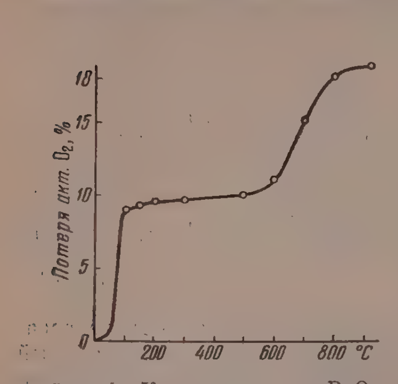


Фиг. 3. Кривые изменения состава $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ в процессе распада

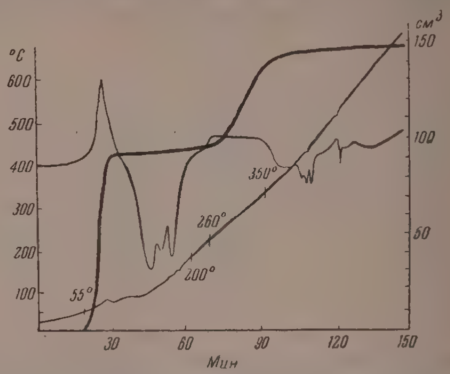
Кривая разложения $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ (фиг. 4) построена по убыли в весе активного кислорода при нагревании до 900°. Данные указывают на то, что разложение кристаллизационной перекиси водорода заканчивается к 100°. Основная масса воды, образовавшаяся в процессе разложения H_2O_2, испаряется при температуре до 200°, после чего начинается медленное разложение BaO_2, которое после 500° становится интенсивным и к 900° полностью заканчивается. Как видно из кривых фиг. 3 и из табл. 1, разложение BaO_2 при температуре выше 500° идет с частичным образованием $Ba(OH)_2$ или, точнее, $2BaO \cdot H_2O$. По-видимому, остаточ-

ная вода, соединяясь с активным кислородом, выделяющимся при разложении BaO_2, образует этот гидрат. И только при 800—850° происходит быстрое освобождение от воды и образование чистой окиси бария.

Фиксируя термический распад $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ по прямому выделению активного кислорода, была записана кривая нагревания этого соеди-



Фиг. 4. Кривая распада $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$, построенная по убыли активного кислорода в открытых сосудах



Фиг. 5. Кривая нагревания и кривая выделения активного кислорода при распаде $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ в закрытых сосудах

нения в герметически закрытом сосуде при одновременном улавливании выделяющегося при разложении кислорода в измерительную бюретку, наполненную водой. На фиг. 5 сопоставлены кривая нагревания и кривая выделения кислорода. Последняя построена по данным, приведенным в табл. 2. Выделение активного кислорода, начавшееся при 55° и со-

Таблица 2

Данные выделения кислорода при термическом распаде $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$

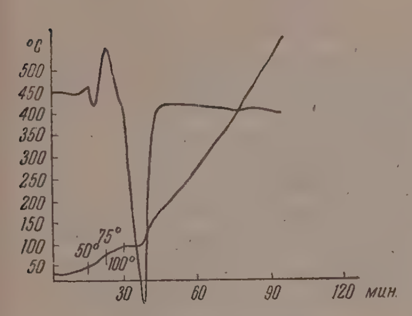
Время в минутах	Температура в °C	Количество кислорода в *мл*	Время в минутах	Температура в °C	Количество кислорода в *мл*	Время в минутах	Температура в °C	Количество кислорода в *мл*
19	60	1,00	32	91	91,5	92	311	135,0
23	69	15,00	65	200	93,0	96	326	141,0
25	74	42,00	73	234	97,0	113	390	144,0
26	76	62,00	77	252	104,0	133	500	144,0
28	81	84,00	84	280	117,0	173	800	144,0

впадающее с экзотермическим эффектом, закончилось при 90°. При температуре 200° началось выделение активного кислорода из BaO_2, которое закончилось при температуре 400°. Таким образом, распад перекиси бария в данных условиях протекает при более низкой температуре, чем в открытых сосудах (500—900°), что объясняется действием паров воды на BaO_2, ускоряющим распад перекиси бария.

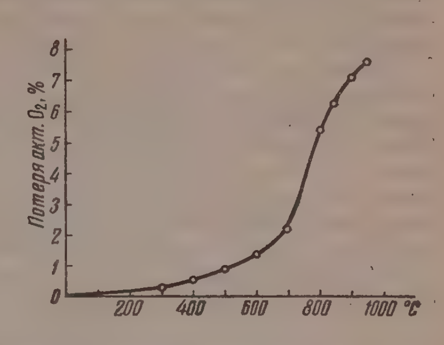
При —5—0° $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ медленно разлагается до $BaO_2 \cdot H_2O_2$ или $BaO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ и при 0° в этом состоянии может сохраняться долгое время без дальнейшего разложения. Если сушить $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ при 0° в эксикаторе над H_2SO_4, то продукт, выделяя избыточную воду, остается продолжительное время устойчивым.

Монопергидрат перекиси бария $BaO_2 \cdot H_2O_2$ является одной из твердых фаз системы $Ba(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O; он образуется или при взаимодействии бариевых солей с H_2O_2 при температуре выше 30° или как продукт распада $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ ($BaO_2 \cdot H_2O_2$ или $BaO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$). Моно-

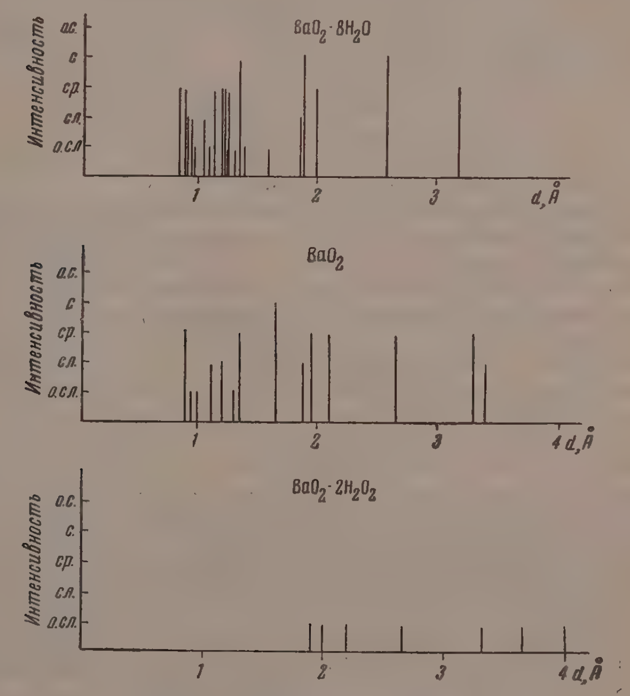
пергидрат — соединение, окрашенное в рыжевато-кремовый цвет, имеет мелкокристаллическую структуру, относящуюся, по-видимому, к моноклинной сингонии; устойчиво ниже 0°; выше этой температуры разлагается до BaO_2 и обесцвечивается. Кривая нагревания $BaO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ представлена на фиг. 6. При 50—55° эндотермический эффект соответствует



Фиг. 6. Кривая нагревания $BaO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$



Фиг. 7. Кривая распада BaO_2 по убыли активного кислорода в открытых сосудах



Фиг. 8. Диаграмма интенсивности главнейших линий рентгенограмм соединений перекиси бария

выделению воды. Экзотермический эффект при 70—75° относится к выделению активного кислорода из перекиси водорода, и последний эндотермический эффект при 100° соответствует выделению освободившейся воды.

Перекись бария, получаемая в процессе сушки гидрата или пергидратов и содержащая до 98% BaO_2,— белый, весьма мелкокристалличе-

ский порошок. В поляризованном свете под микроскопом наблюдается свечение, связанное с анизотропией, что говорит о ее кристаллической структуре. Термический распад перекиси бария, наблюдаемый по убыли активного кислорода при нагревании вещества в открытых кварцевых сосудах, представлен кривой фиг. 7. Кривая распада показывает, что разложение BaO_2 происходит постепенно, а при температуре выше 500° начинается интенсивное разложение, которое заканчивается при 900°.

Перекисные соединения бария подвергались качественному рентгенофазовому исследованию. Рентгеносъемка производилась на медном излучении с никелевым фильтром. Октогидрат перекиси бария и перекись бария снимались при комнатной температуре, а дипергидрат перекиси бария — при охлаждении жидким азотом. Схематическое изображение рентгенограмм для основных линий по интенсивности для порошков указанных соединений дано на фиг. 8. В литературе имеются данные только для BaO_2, которые согласуются с нашими. Рентгенограммы BaO_2 и $BaO_2 \cdot 8H_2O$ имеют общие межплоскостные расстояния, но часть их сдвигается, что вполне объяснимо наличием восьми молекул воды.

ВЫВОДЫ

1. Данные термических исследований на регистрирующем пирометре, а также исследования процессов распада перекисных соединений бария позволили установить индивидуальность каждого соединения: BaO_2, $BaO_2 \cdot 8H_2O$, $BaO_2 \cdot H_2O_2$ и $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$.

2. При дегидратации $BaO_2 \cdot 8H_2O$ происходит постепенное превращение в BaO_2, минуя промежуточные гидратные соединения.

3. Распад $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ может протекать или через промежуточную стадию $BaO_2 \cdot H_2O_2$ или через $BaO_2 \cdot 2H_2O$, самостоятельно не существующий, в зависимости от внешних условий.

4. $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ относительно устойчивое соединение, если тщательно удалить из него остаточную воду и избыточную перекись водорода сушкой над H_2SO_4 при 0°.

5. Безводная перекись бария в сухом состоянии вполне устойчивое соединение; интенсивный распад его начинается выше 500°.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
18.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и Н. К. Григорьева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 9.
2. R. S. Shineman, A. J. King, Acta crystallogr. 4, 67 (1951).
3. C. Nogareda, An. Españ. 29, 138 (1931).
4. L. J. Thenard, Ann. chim. phys. 8, 308 (1818).
5. Э. Шёне, Опытные исследования над перекисью водорода, М., 1875.
6. E. H. Riesenfeld, W. Nottebohm, Z. anorgan. und allgem. Chem. 89, 405 (1914).
7. R. de Forcrand, Compt. rend 130, 716 (1900).
8. С. И. Райхштейн и И. А. Казарновский, Ж. физ. химии 3, 83 (1932).
9. S. C. Abrahams, J. Kalnajs, Acta crystallogr. 7, 838 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

А. А. БАЛАНДИН, М. Л. ХИДЕКЕЛЬ и В. В. ПАТРИКЕЕВ

АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИЗ

СООБЩЕНИЕ 3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

В предыдущих сообщениях нами был описан метод, позволяющий получить некоторые новые данные о механизме каталитического гидрогенизационного процесса [1, 2]. Метод заключается в измерении общей адсорбции гидрируемых веществ и продуктов реакции в смеси и по отдельности на катализаторе и в сопоставлении полученных данных с результатами кинетических и потенциометрических измерений.

В настоящей работе с целью изучения адсорбционных и кинетических взаимоотношений реагирующих веществ исследовалась реакция последовательного гидрирования циклопентадиена, проходящая по схеме:

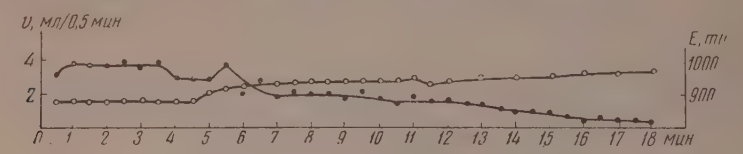
Эта реакция является типичным примером процессов последовательного гидрирования, фактически представляющих предельный случай гидрирования бинарных смесей, в котором, по-видимому, отчетливее могут быть выявлены взаимоотношения участников реакции.

В литературе имеется ряд работ, в которых установлено, что циклопентадиен гидрируется последовательно [3—5]. Дюпон с сотрудниками [4] сообщили, что при гидрировании циклопентадиена в абсолютном этиловом спирте в присутствии скелетного никеля при комнатной температуре после поглощения одного моля водорода скорость реакции резко изменяется; реакция идет в этом случае до образования циклопентена, в то время как полное гидрирование приводит к циклопентану. В интересной работе Фрейдлин и Полковников [5] установили последовательный характер гидрирования циклопентадиена в присутствии скелетного никеля и Pd-черни в спиртовых и углеводородных растворителях. Найдено, что циклопентадиен и циклопентен гидрируются по нулевому порядку, причем энергии активации равны соответственно 3800 и 4000 *кал/моль*. Авторы предположили, что последовательность гидрирования двойных связей циклопентадиена обусловлена адсорбционным вытеснением образующегося в реакции циклопентена циклопентадиеном.

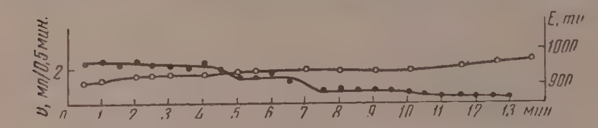
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение адсорбции и гидрирования проводилось нами в циркуляционной системе, разработанной ранее [1], на 1 *г* скелетного никеля в щелочно-спиртовой среде при скоростях циркуляции водорода, обеспечивающих отсутствие внешнего диффузионного торможения. Для каждого опыта бралась новая порция катализатора. Платиновая пластинка, используемая в качестве электрода, и насыщенный каломелевый полуэлемент сравнения вводились через крышку прибора в «кипящий слой», в ко-

тором проводилось гидрирование. Циклопентадиен получался перед каждым опытом разгонкой его димера. Применяемые вещества имели следующие константы: циклопентадиен, т. кип. 41—42°; n_D^{20} 1,4442—1,4446; циклопентен, т. кип. 43,5—43,7° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4252. Содержание никеля в сплаве определялось осаждением диметилглиоксимом [6].

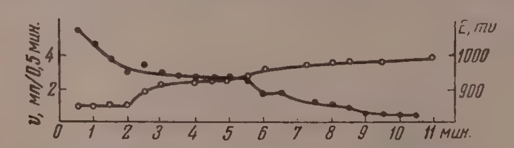


Фиг. 1. Кинетическая и потенциальная кривые гидрирования циклопентадиена (C_0 0,0690 *моль/л*, *t* 9°)



Фиг. 2. Кинетическая и потенциальная кривые гидрирования циклопентена (C_0 0,0750 *моль/л*, *t* 9°)

Из представленных на фиг. 1 и 2 кривых видно, что циклопентадиен гидрируется с большей скоростью и при более низком значении потенциала, чем циклопентен. Порядок реакции гидрирования циклопентадиена и циклопентена нулевой, что подтверждается также опытами с изменением начальной концентрации циклопентадиена и циклопентена (табл. 1). Потенциальная кривая гидрирования циклопентадиена имеет вначале горизонтальный участок, затем происходит быстрое повышение величины потенциала и далее потенциал медленно увеличивается, достигая к концу реакции значения обратимого водородного потенциала (1007 mV). Нами найдено (табл. 1), что этот резкий подъем потенциала происходит на стадии, соответствующей поглощению одного моля водорода. В этот момент, как это установлено качественной реакцией с гидрохиноном [7], происходит исчезновение циклопентадиена из раствора. Резкое повышение



Фиг. 3. Кинетическая и потенциальная кривые гидрирования смеси циклопентадиена и циклопентена (a_0 циклопентадиена 0,0589 *г*, a_0 циклопентена 0,0599 *г*, *t* 9°)

потенциала в момент окончания гидрирования циклопентадиена до циклопентена наблюдается также при гидрогенизации заранее составленных в широком интервале концентраций смесей циклопентадиена и циклопентена (фиг. 3, табл. 2). Интересно отметить, что потенциал катализатора смещается сильнее при гидрировании смеси циклопентадиена и циклопентена, чем при гидрировании одного циклопентадиена, даже если начальная суммарная концентрация циклопентадиена и циклопентена равняется начальной концентрации циклопентадиена [ср. опыты 1, 10 (табл. 1) и опыт 33 (табл. 2)]. Аналогично, большее смещение потенциала, чем при гидрировании одного циклопентадиена, наблюдалось, когда циклопентадиен добавлялся к гидрирующемуся циклопентену, одновременно про-

Таблица 1

Гидрогенизация циклопентадиена и циклопентена

Номер опыта	Соединение	Исходное количество в *г*	Начальная концентрация в *моль/л*	Теоретическое количество водорода в *мл*	Фактически поглотившееся количество водорода в *мл*	Превращение в %	Температура в °C	Качественная реакция на диен	Величина смещения потенциала катализатора в mV	Константа скорости в *мл/мин*
1	Циклопентадиен	0,1140	0,0690	77,4	76,8		9		129*	7,4
2	»	0,1140	0,0228	77,4	76,5		9		118*	7,1
3	»	0,1854	0,1122	125,6	60,8	48,4	9	Положительная	155**	7,7
4	»	0,1854	0,1122	125,6	70,7	56,2	9	Отрицательная	93**	7,2
5	»	0,1854	0,1122	116,3	65,3	51,9	9	»	90**	7,3
6	»	0,1720	0,1040	116,3	53,2	47,7	9	Положительная	144**	7,3
7	»	0,1720	0,1040	116,3	60,8	52,2	9	Отрицательная	84**	7,6
8	»	0,1720	0,1040	116,3	59,7	51,2	9	»	86**	7,0
9	»	0,1720	0,1040	116,3	55,0	48,1	9	Положительная	132**	7,2
10	»	0,1162	0,0750	79,0	78,5		9		130*	7,6
11	»	0,1162	0,0750	79,0	78,1		15			8,5
12	»	0,1162	0,0750	79,0	77,6		20		127*	9,3
13	»	0,1162	0,0750	79,0	78,0		25			10,4
14	»	0,1162	0,0750	79,0	77,4		30			11,6
15	»	0,1127	0,0683	76,4	40,3	52,9	9	Отрицательная	78**	6,9
16	»	0,1127	0,0683	76,4	37,2	48,8	9	Положительная	120**	7,2
17	»	0,1127	0,0683	76,4	39,0	51,2	9	Отрицательная	80**	7,3
18	»	0,1127	0,0683	76,4	37,1	48,5	9	Положительная	130**	7,2
19	Циклопентен	0,1152	0,0658	38,1	37,9		9		87*	4,4
20	»	0,1152	0,0658	38,1	36,8		15			4,8
21	»	0,1152	0,0658	38,1	38,0		20			5,3
22	»	0,1152	0,0658	38,1	37,7		25			5,7
23	»	0,1152	0,0658	33,1	33,4		30			6,2

* Смещение потенциала катализатора после введения вещества.
** Смещение потенциала катализатора в момент отбора пробы.

Таблица 2

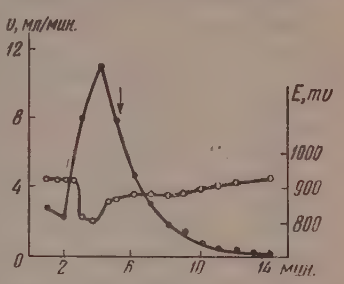
Гидрогенизация смеси циклопентадиена и циклопентена

Номер опыта	Исходное количество в г		Теоретическое количество H_2 для гидрогенизации циклопентадиена и циклопентена в мл	Теоретическое количество H_2 для гидрогенизации циклопентадиена в мл	Фактически поглощенное количество водорода в мл	Превращение относительно циклопентадиена в %	Качественная реакция на диен	Величина смещения потенциала в mV
	циклопентадиен	циклопентен						
24	0,1234	0,1198	122,9	83,5	43,4	51,9	Отрицательная	92
25	0,1234	0,1198	122,9	83,5	42,3	50,7	»	84
26	0,1234	0,1198	122,9	83,5	40,1	48,1	Положительная	197
27	0,1150	0,0384	90,5	77,9	36,5	46,8	»	183
28	0,1150	0,0384	90,5	77,9	40,7	52,3	Отрицательная	96
29	0,1150	0,0384	90,5	77,9	39,5	50,7	»	87
30	0,1150	0,0384	90,5	77,9	37,7	48,4	Положительная	147
31	0,0589	0,0599	59,5	39,8	59,2			157*
32	0,0588	0,0599	59,5	39,8	19,3	48,5	Положительная	157
33	0,0588	0,0599	59,5	39,8	20,4	51,5	Отрицательная	104
34	0,0217	0,1203	54,3	14,7	8,1	55,2	»	74
35	0,0217	0,1203	54,3	14,7	5,9	40,1	Положительная	138
36	0,0217	0,1203	54,3	14,7	7,2	49,0	»	140
37	0,122	0,1164	46,7	8,3	5,2	62,8	Отрицательная	71
38	0,0122	0,1164	46,7	8,3	3,7	44,5	Положительная	124
39**	0,0571	0,0572	38,4	25,6	37,9			207***

* Смещение потенциала катализатора в начале реакции.
** Опыт с добавлением циклопентадиена при гидрировании циклопентена.
*** Смещение потенциала катализатора циклопентадиеном.

исходило также повышение скорости гидрирования (фиг. 4, опыт 41, табл. 2).

Нами была определена температурная зависимость константы скорости гидрирования циклопентадиена (опыты 10—14) и циклопентена (опыты 19—23, табл. 1), и графическим способом по уравнению Аррениуса найдены величины энергий активации, оказавшиеся равными для циклопентадиена 3,4 *ккал/моль*, для циклопентена 2,7 *ккал/моль*.



Фиг. 4. Гидрирование циклопентена с добавлением циклопентадиена (a_0 циклопентадиена 0,0572 *г*; a_0 циклопентена 0,0571 *г*). Стрелка указывает на момент окончания гидрирования циклопентадиена

Приведенные в табл. 1 данные получены на серии образцов скелетного никеля, обозначенной в табл. 3 серией 3. Как видно из табл. 3, величины потенциалов и константы скорости гидрирования меняются в зависимости от катализатора.

В связи с этим интересно отметить два явления, которые мы наблюдали.

1. Серия образцов катализатора 1 была приготовлена сильно ненасыщенной водородом: при донасыщении катализатора 1 до обратимого водородного потенциала поглощалось 60—70 *мл* водорода на 1 *г* катализатора. Величины смещения потенциалов на этом катализаторе значительно больше, чем на катализаторах 2 и 3. Гидрирование циклопентадиена идет не при постоянном, а при явно убывающем потенциале (на 46 mV от значения потенциала, при котором начинается гидрирование). Уменьшение потенциала происходит до момента резкого подъема потенциала, соответствующего окончанию гидрирования циклопентадиена. Эти данные указывают на значительно более слабую связь водорода с катализатором в этом случае.

Из сравнения данных в табл. 3 можно сделать заключение относительно предположения о том, что при больших величинах снятия водорода с поверхности наиболее медленной (и измеряемой по поглощению

Таблица 3

Сравнение данных по ряду катализаторов

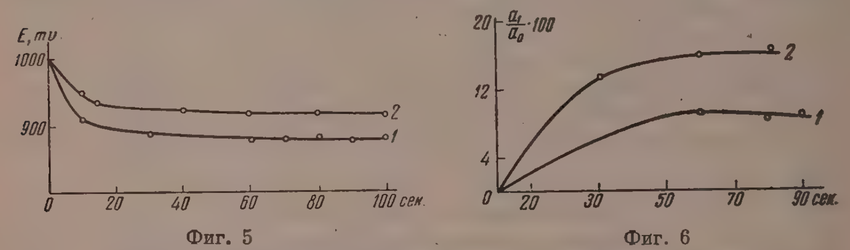
Серия катализаторов	Состав исходного сплава в % Ni	Удельная поверхность катализатора в $м^2/г$	*K* при 20° в *мл/мин*		*E* в mV
			для циклопентадиена	для циклопентена	
1	52,1	39,0	4,8	2,9	460 520
2	52,1	39,4	5,3	1,6	880 940
3	52,1	41,3	9,3	5,3	880 920

водорода) стадией каталитического процесса является «вторичное» донасыщение катализатора водородом, а не собственно каталитическое превращение. Если бы это предположение было верно для катализаторов 2 и 3, то тогда скорость гидрирования на этих катализаторах, определяемая по поглощению водорода, должна была бы быть меньше скорости гидрирования на катализаторе 1. В действительности наблюдается обратное положение. Из этого следует, что на измерениях скорости гидрирования циклопентадиена на катализаторах 2 и 3 процесс донасыщения катализатора водородом, видимо, не сказывается. Что касается катализатора 1, то на нем вследствие больших величин снятия водорода не

исключено, что на части каталитических центров скорость каталитического процесса определяется скоростью адсорбции водорода. На такую возможность указывает продолжающееся некоторое время понижение потенциала катализатора во время гидрирования циклопентадиена.

2. Донасыщение катализаторов 2 и 3 до обратимого водородного потенциала происходило иногда, особенно к концу, очень медленно. Мы обнаружили, однако, что если, не донасытив катализатор до обратимого потенциала, начать гидрировать циклопентадиен или циклопентен, то к концу реакции потенциал катализатора быстро достигает значения обратимого водородного потенциала. Подобное явление, которое можно назвать «индуцированным донасыщением», объясняется, видимо, тем, что водород при донасыщении не может вытеснить некоторые адсорбированные на катализаторе молекулы растворителя, в то время как при адсорбции циклопентадиена или циклопентена эти молекулы растворителя вытесняются. Продукт же реакции — циклопентан — более легко вытесняется водородом. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что циклопентан не смещает заметным образом потенциала катализатора.

Помимо потенциометрических и кинетических измерений мы проводили опыты по определению адсорбции реагирующих веществ на катализаторе методом, который можно назвать методом исчерпывающего гидрирования [1, 8]. Этот метод, впервые примененный Столяровым и Тодесом для определения адсорбции стирола и разработанный нами дальше, в настоящей работе оказалось возможным применить и для определения адсорбции веществ в смесях. Действительно, в случаях последовательного гидрирования, когда на кинетической кривой имеются характерные точки, соответствующие исчезновению одного вещества, можно с успехом применять этот метод для определения адсорбции из смеси. В настоящей работе



Фиг. 5 Фиг. 6

Фиг. 5. Определение времени адсорбционного равновесия по изменению потенциала: 1 — для циклопентадиена; 2 — для циклопентена

Фиг. 6. Определение времени адсорбционного равновесия по аналитическим данным: 1 — для циклопентадиена; 2 — для циклопентена (a_0 циклопентадиена 0,1266 г; a_0 циклопентена 1165 г, t 9°)

мы воспользовались резким изменением потенциала катализатора в момент окончания гидрирования циклопентадиена, чтобы по количеству поглощенного водорода, с учетом оставшегося на катализаторе раствора, определить величины адсорбции циклопентадиена и циклопентена. Полученные данные имеют полуколичественное значение, ввиду наблюдавшегося большого расхождения (до 10%) в найденных величинах в параллельных опытах. На подобные расхождения при определении адсорбционной способности указывает также ряд авторов [8—10].

Измерения адсорбции проводились нами на катализаторе 3 при температуре 9° (табл. 4). Были проведены также измерения адсорбции при температурах 20 и 30°. Полученные при этом данные по адсорбции не отличались на величины, бо́льшие обычных расхождений между параллельными опытами, и поэтому не могут рассматриваться как отражающие влияние температуры на величину адсорбции. На фиг. 5 и 6 представлены данные по определению времени, требующегося для установ-

Таблица 4

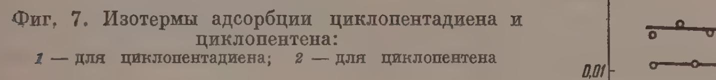
Определение адсорбции циклопентадиена и циклопентена

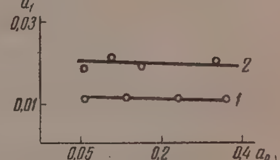
Номер опыта	Соединение	Исходное количество a_0 в г	Объем H_2, затраченный на гидрирование выведенного раствора, в мл	Адсорбированное количество a_1 в г	Величина адсорбции $\frac{a}{a_0} \cdot 100$ в %
40	Циклопентадиен	0,1168	71,4	0,0126	10,8
41	»	0,1024	62,4	0,0104	10,1
42	»	0,1024	61,4	0,0118	11,5
43	»	0,1024	62,0	0,0109	10,6
44	»	0,1024	61,2	0,0120	11,7
45	»	0,1226	75,5	0,0114	9,3
46	»	0,1226	76,2	0,0100	8,2
47	»	0,1226	76,0	0,0107	8,7
48	»	0,1121	69,8	0,0092	8,2
49	Циклопентен	0,0502	10,5	0,0184	36,7
50	»	0,0574	11,8	0,0213	37,1
51	»	0,3271	100,8	0,0207	6,3

ления практически полного адсорбционного равновесия. Это время мы находили как прямым определением количества адсорбированного на катализаторе вещества, так и по установлению постоянного потенциала катализатора после введения на него адсорбируемого вещества. Из полученных данных следует, что времени 55 сек. достаточно для установления практически полного адсорбционного равновесия как циклопентадиена, так и циклопентена.

На фиг. 7 представлены изотермы адсорбции циклопентадиена и циклопентена, указывающие на то, что в пределах взятых количеств поверхность катализатора насыщена гидрируемым веществом.

В табл. 4 представлены найденные величины адсорбции циклопентадиена и циклопентена. Как видно из данных табл. 4, величина адсорбции циклопентена превышает величину адсорбции циклопентадиена. Однако при адсорбции из смеси (при соотношении компонентов 1 : 1, табл. 5) циклопентадиена адсорбируется много больше. Вместе с тем фактом, что при этом потенциал катализатора смещается сильнее, чем при


Фиг. 7. Изотермы адсорбции циклопентадиена и циклопентена:
1 — для циклопентадиена; *2* — для циклопентена



адсорбции одного циклопентадиена, это указывает на преимущественную адсорбцию циклопентадиена и вытеснение большей части циклопентена в объем и некоторой части на другие участки поверхности.

Рассмотрение полученных данных по кинетике гидрирования, потенциалам катализатора и адсорбции циклопентадиена и циклопентена позволяет сделать заключение относительно факторов, определяющих последовательный характер гидрогенизации циклопентадиена. Несмотря на то что в присутствии скелетного никелевого катализатора циклопентадиен гидрируется быстрее, чем циклопентен (табл. 1), последовательность гидрогенизации циклопентадиена не может быть объяснена кинетическими отношениями, так как разница в константах скорости гидрирования циклопентадиена и циклопентена не настолько велика, чтобы определять наблюдающееся на опыте избирательное гидрирование диеновой системы.

На основании потенциометрических данных и данных по адсорбции циклопентадиена и циклопентена из смеси можно думать, что фак-

Таблица 5

Адсорбция циклопентадиена и циклопентена из смеси

Номер опыта	Исходное количество в г		Объем H_2, прошедшего на гидрирование (до скачка потенциала) выведенного раствора в мл	Общий объем водорода, пошедший на гидрирование выведенного раствора, в мл	Адсорбированное количество		Относительная величина адсорбции в %		$\alpha = \frac{a_1'}{a_1''}$
	циклопентадиен	циклопентен			циклопентадиен a_1' в г	циклопентен a_1'' в г	циклопентадиен	циклопентен	
52	0,5662	0,5671	183,8	549,4	0,0186	0,0108	3,3	1,9	1,7
53	0,5662	0,5671	185,9	553,8	0,0131	0,0062	2,3	1,1	2,1
54	0,1152	0,1132	36,2	108,6	0,0075	0,0023	6,5	2,0	3,3
55	0,1152	0,1132	34,4	105,5	0,0131	0,0039	11,3	3,4	3,4
56	0,1152	0,1132	34,9	104,0	0,0116	0,0054	10,0	4,7	2,2

тором, ответственным за последовательное гидрирование циклопентадиена, являются адсорбционные взаимоотношения между циклопентадиеном и циклопентеном, а именно вытеснение циклопентена циклопентадиеном с поверхности катализатора и в особенности, видимо, с ее активных участков.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика каталитического гидрирования циклопентадиена и циклопентена в циркуляционной системе.

2. Циклопентадиен гидрируется при более низком потенциале, чем циклопентен, причем при гидрировании циклопентадиена происходит резкое повышение потенциала в момент окончания гидрирования циклопентадиена до циклопентена.

3. Проведено сравнение констант скорости и величин потенциала для ряда катализаторов.

4. Высказано предположение о механизме наблюдавшегося в опытах «индуцированного донасыщения».

5. Метод исчерпывающего гидрирования развит для изучения адсорбции из смесей. Величина адсорбции циклопентена больше величины адсорбции циклопентадиена и меньше при адсорбции из смеси.

6. Предположено, что фактором, определяющим последовательный характер гидрирования циклопентадиена, является адсорбционное вытеснение циклопентена циклопентадиеном с поверхности катализатора и в особенности с ее активных участков.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Патрикеев, А. А. Баландин и М. Л. Хидекель, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 411.
2. А. А. Баландин, М. Л. Хидекель и В. В. Патрикеев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 999.
3. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1148.
4. S. David, G. Dupont, C. Paquot, Bull. Soc. chim. France (5), 11, 561 (1944).
5. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1171; Б. Д. Полковников, Кандидатская диссертация, М., Ин-т органической химии, 1957.
6. Сб. «Анализы алюминия и его сплавов», Металлургиздат, 1947.
7. Е. М. Терентьева и А. Ф. Платэ, Успехи химии 20, 560 (1951).
8. Е. А. Столяров и О. М. Тодес, Ж. физ. химии 26, 80 (1952).
9. М. С. Платонов, Ж. русского физ.-хим. о-ва 11, 1055 (1929).
10. Th. Sabalitschka, W. Moses, Ber. 60, 786 (1927).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

А. А. БАЛАНДИН, Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Н. В. НИКИФОРОВА

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ И ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

СООБЩЕНИЕ 3. ГИДРИРОВАНИЕ 3-ГИДРОПЕРЕКИСИ-3-МЕТИЛ-1-БУТИНА И ПЕРЕКИСИ ПАРАНИТРОБЕНЗОИЛА

В одном из наших сообщений [1] на примере гидрирования гидроперекиси циклогексена было показано, что, в согласии с требованием мультиплетной теории, на никелевом катализаторе водород в первую очередь восстанавливает перекисную группу и лишь затем присоединяется к двойной связи. В настоящей работе изучалась последовательность гидрирования групп $C \equiv C$, $O—O$, $N = O$, $C = C$ и других, для чего была исследована кинетика каталитического восстановления 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина и перекиси *p*-нитробензоила.

Из энергетическогс принципа мультиплетной теории [2] следует, что из ряда возможных реакций первой осуществляется та, у которой наименьшая высота энергетического барьера ($-E$). Высота барьера может быть вычислена из средних значений энергий связи (Q) между взаимодействующими атомами.

При восстановлении 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина конкурируют между собой группы $O—O$, $C \equiv C$ и образующиеся в процессе группы $C = C$, $C — O$ и $C—C$. Реакция протекает по дублетной схеме.

Для группы атомов:

$$\begin{matrix} —C & H \\ ||| & | \\ —C & H \end{matrix} \rightarrow M \longrightarrow \begin{matrix} —C—H \\ || \\ —C—H \end{matrix}$$

теплота образования E' и теплота распада E'' мультиплетного комплекса M на Ni будут:

$$E_3' = -Q_{C\equiv C} - Q_{H-H} + 2Q_{\equiv C-Ni} + 2Q_{H-Ni} = -37{,}4 - 104{,}2 + 2{,}19 + 2{,}55 = 6{,}4$$

$$E_3'' = 2Q_{C-H} - 2Q_{\equiv C-Ni} - 2Q_{H-Ni} = 2\cdot 90{,}5 - 2\cdot 19 - 2\cdot 55 = 33{,}0,$$

причем скорость реакции определяется величиной $-E_3' = -6{,}4$ *ккал/моль*. Величина $Q_{\equiv C-Ni}$ взята равной $Q_{=C-Ni}$ за неимением более точных данных. Если окажется, что она больше на несколько килограммкалорий, то это не изменит существа дела.

Величины наименьших высот энергетических барьеров для реакций гидрирования конкурирующих групп будут:

$O—O$,	$-E_1 = -14{,}2$	*ккал / моль*
$C \equiv C$,	$-E_3 = -\ 6{,}4$	»
$C = C$,	$-E_2 = \ 2{,}9$	»
$C — O$,	$-E = \ 17$	»
$C — C$,	$-E = \ 48$	»

Следовательно, первой должна осуществиться реакция, для которой $-E_1 = -14{,}2$ *ккал/моль*. При восстановлении перекиси *p*-нитробензоила конкурируют между собой группы: O — O, N = O, бензольная связь, образующиеся в процессе группы N — O и др.

При гидрировании нитрогруппы должна разорваться по крайней мере одна связь N — O. Наиболее вероятно, что гидрогенолиз этой связи будет определять главный энергетический барьер сложной реакции восстановления всей группы — NO_2, тогда для атомов:

$$\begin{matrix} >N & H & & >N-H \\ | & | & \rightarrow M \rightarrow & \\ -O & H & & -O-H \end{matrix}$$

соответственно

$$E_4' - Q_{N-O} - Q_{H-H} + Q_{N-Ni} + Q_{O-Ni} + 2Q_{H-Ni} =$$
$$= -44 - 104{,}2 + 18 + 48{,}5 + 2\cdot 55 = 28{,}3$$
$$E_4'' = Q_{N-H} + Q_{O-H} - Q_{N-Ni} - Q_{O-Ni} - 2Q_{H-Ni} =$$
$$= 84{,}3 + 110{,}6 - 18 - 48{,}5 - 2\cdot 55 = 18{,}4,$$

а скорость реакции должна определяться величиной $-E_4'' = -18{,}4$ *ккал.*

Для бензольной связи $-E = 20$ *ккал/моль*. Таким образом, первой должна осуществляться реакция, для которой $-E = -18{,}4$ *ккал/моль*. В этом случае последовательность высот барьеров реакций будет следующая:

N — O,	$-E_4 = -28{,}3$	*ккал / моль*
O — O,	$-E_1 = -14{,}2$	»
$C = C_{бенз}$,	$-E = 20$	»
$C - C_{алиф}$,	$-E = 48$	»

Численные значения энергий связей Q взяты из работы [3].

Приведенные расчеты позволяют предсказать, что при восстановлении 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина в первую очередь будет гидрироваться перекисная группа, после нее — первая связь C ≡ C, затем связь C = C. В перекиси *p*-нитробензоила первой должна гидрироваться нитрогруппа, затем перекисная группа. Для этих групп вычисленные величины $-E$ меньше, чем для любой из остальных межатомных связей. Гидрогенолиз связей C = O, C — O, C — C и бензольной должен происходить гораздо труднее, так как для них вычисленные величины $-E$ значительно больше и имеют положительное значение. Полученные экспериментальные данные показывают, что гидрирование различных функциональных групп действительно протекает в последовательности, вычисленной из энергетических уравнений мультиплетной теории.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика и условия опыта. Никелевый катализатор готовился выщелачиванием 50%-ного Ni — Al-сплава 20%-ным водным раствором едкого натра при 80° в течение 2 час. с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции и хранился под спиртом. Платиновая и палладиевая черни готовились восстановлением водного раствора $PtCl_4$ или $PdCl_4$ четырехкратным избытком формалина и 50%-ной едкой щелочи с последующим нагреванием при 60° в течение часа. Черни промывались водой до нейтральной реакции и отрицательной реакции на хлор-ион, сушились в вакуум-эксикаторе и хранились на воздухе. В каждом опыте применялась новая порция катализатора: никеля 0,54 *г*, черни 0,1 *г*.

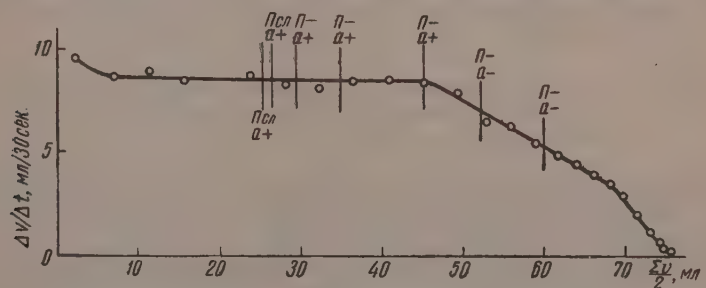
Гидрирование проводилось в стеклянной утке, снабженной рубашкой и соединенной с термостатом ТС-15, на быстроходной качалке с длиной

хода 13 *см* при 20° и 1000 односторонних качаний в минуту. Длина утки 180 *мм*, диаметр 35 *мм*.

Получение 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина. При получении данной гидроперекиси нами был использован несколько измененный метод Майласа и Маджели [4]. Холодная (ниже —4°) смесь 30 *мл* 50%-ной перекиси водорода и 30 *мл* 93,5%-ной серной кислоты медленно добавлялась по каплям при быстром перемешивании к предварительно охлажденному до 0° диметилацетиленилкарбинолу (20 *г* свежеперегнанного продукта, т. кип. 103°) в течение часа. Температура при этом поддерживалась в интервале —6÷—2°. После добавления окисляющей смеси размешивание продолжалось еще 4 часа при температуре —3÷—0° (при неточности в выполнении операций возможен взрыв), а затем было добавлено ~5 *г* сульфата аммония. Перекись экстрагировалась эфиром. Эфирный раствор промывался несколько раз насыщенным раствором сульфата аммония, сушился безводным сульфатом магния и фильтровался. Эфир отгонялся при пониженном давлении, остаток перегонялся в вакууме. Для гидрирования использовалась фракция с т. кип. 42—43° (17 *мм*); n_D^{18} 1,4298; d_4^{20} 0,9243; найдено: С 59,74; Н 8,43%. $C_5H_8O_2$. Вычислено: С 60,0; Н 8,0%, по литературным данным [4]: n_D^{25} 1,4295; d_4^{25} 0,954.

Известные нам объемные методы анализа оказались не пригодными для определения перекисной группы в ацетиленовой гидроперекиси, так как давали заниженные и невоспроизводимые результаты, совершенно не соответствовавшие объему поглощаемого при гидрировании водорода. Попытки определить содержание ацетиленовой группы в перекиси были также безуспешны. Возможно, это объясняется тем, что ацетиленовая связь и перекисная группа мешают друг другу в этих методах анализа. В дальнейшем оказалось, что методом определения ацетиленовой гидроперекиси может служить гидрирование ее на никелевом катализаторе.

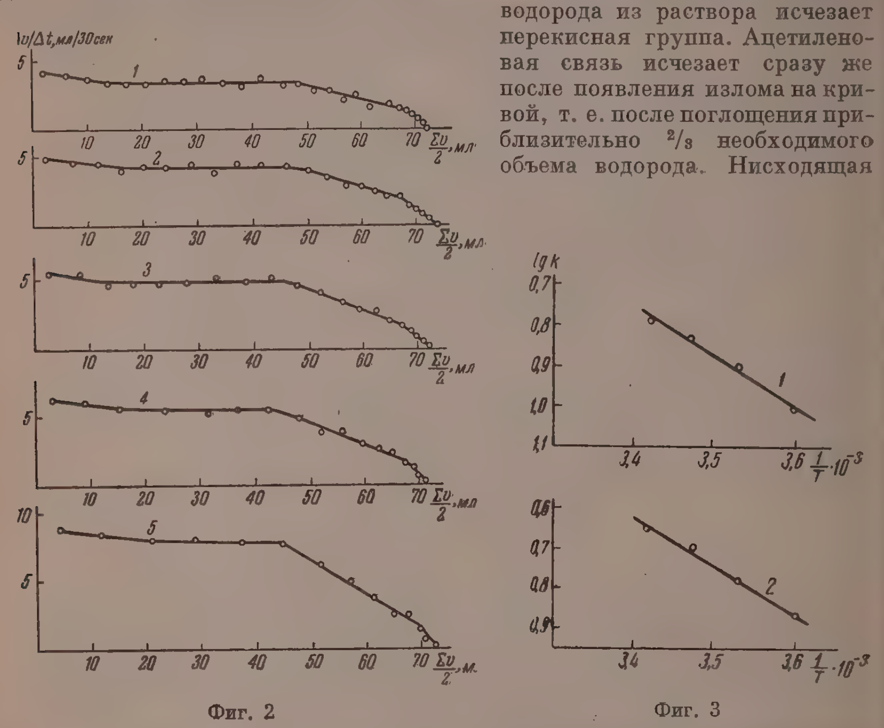
Кинетика и последовательность гидрирования связей 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина. В качестве растворителя применялся 96%-ный этиловый спирт. Для каждого опыта бралась навеска перекиси 0,118 *г* в 15 *мл* растворителя. Для установления последовательности гидрирования групп О — О и С ≡ С была проведена серия параллельных опытов,



Фиг. 1. Последовательность гидрирования связей 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина в присутствии никелевого катализатора:
п — перекисная группа; *а* — ацетиленовая связь; *д* — двойная связь. Плюс — присутствует; *сл* — следы; минус — отсутствует

в которых после поглощения определенного объема водорода реакция прерывалась, отбиралась проба продукта и в ней качественно определялось наличие соответствующей группы. Применялись весьма чувствительные качественные реакции: на перекисную группу — с тиоцианатом [5] и на ацетиленовую связь — аммиачный раствор азотнокислого серебра [6]. Момент отбора пробы в различных опытах на кинетической кривой помечен вертикальной чертой.

Кинетические кривые гидрирования в присутствии никелевого катализатора приведены на фиг. 1 и 2. Всего в процессе поглощаются 3 *M* водорода. Полученные данные (фиг. 1) показывают, что до поглощения $^2/_3$ теоретически необходимого объема водорода гидрирование протекает по нулевому порядку, после чего следует излом на кривой и реакция продолжается по первому порядку. В момент поглощения $^1/_3$ общего объема водорода из раствора исчезает перекисная группа. Ацетиленовая связь исчезает сразу же после появления излома на кривой, т. е. после поглощения приблизительно $^2/_3$ необходимого объема водорода. Нисходящая



Фиг. 2 Фиг. 3

Фиг. 2. Влияние температуры на скорость гидрирования 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина в присутствии никелевого катализатора:

1—5°; *2*—10°; *3*—15°; *4*—19,5°; *5*—25°

Фиг. 3. Энергия активации гидрирования 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина в присутствии никеля:

1 — для перекисной группы; *2* — для двойной связи

часть кривой передает скорость гидрирования возникшей двойной связи, которая качественно определялась реакцией с тетранитрометаном (0,5 *мл* реакционной смеси + капля реактива [7]).

Таким образом, в присутствии скелетного никеля гидрирование ацетиленовой перекиси происходит в полном согласии с теорией: в первую очередь восстанавливается перекисная группа, после чего гидрируется ацетиленовая связь и, наконец, двойная связь:

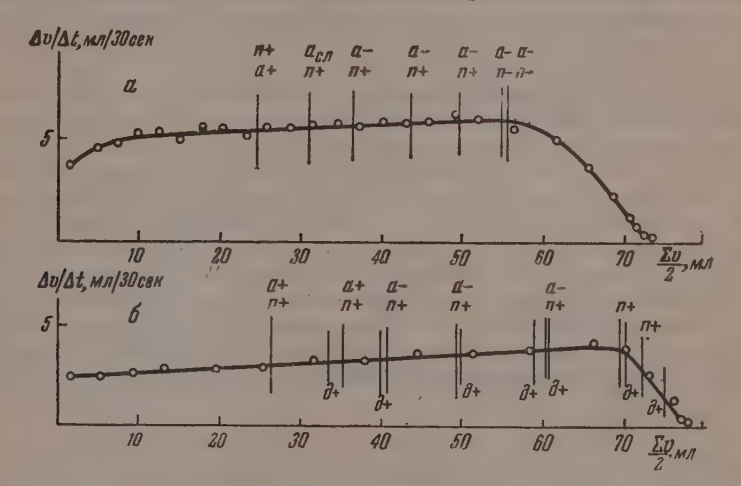
$$HC \equiv C - C(CH_3)_2 - O - OH \xrightarrow{+H_2} HC \equiv C - C(CH_3)_2 - O - H \xrightarrow{+H_2}$$

$$\rightarrow H_2C = CH - C(CH_3)_2 - OH \xrightarrow{+H_2} H_3C - CH_2 - C(CH_3)_2 - OH$$

Интересно отметить, что, хотя в приведенном случае перекисная группа и ацетиленовая связь гидрируются с одинаковой скоростью, последовательность насыщения этих групп водородом выражена резко. Такие случаи находят свое объяснение с точки зрения теории гидрогенизации [8], основанной на мультиплетной теории.

На фиг. 2 приведены кинетические кривые гидрирования 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина в присутствии скелетного никеля при температурах 5: 10; 15; 19,5 и 25°. Константы скорости при этих температурах соответственно равны: для перекисной группы и ацетиленовой связи 14,0; 17,2; 20,0; 22,8 и 31,6 *мл/мин* (нулевой порядок) и для двойной связи 0,34; 0,50; 0,59; 0,65 и 0,89 $мин^{-1}$ (первый порядок). Вычисленная по этим данным кажущаяся энергия активации ε в интервале 5—20° приблизительно равна для перекисной группы и ацетиленовой связи 5,5 *ккал/моль* и для двойной связи 5,7 *ккал/моль* (фиг. 3). Продукт гидрирования 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина—третичный изоамиловый спирт —идентифицирован реакцией с винной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты [9].

Согласно мультиплетной теории, величина E должна зависеть от катализатора, так как в E входят значения энергий связи с катализатором,



Фиг. 4. Последовательность гидрирования связей 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина: в присутствии Pd-черни (*а*) и Pt-черни (*б*)

меняющиеся с его природой. Поэтому последовательность гидрирования функциональных групп на разных катализаторах может быть разной. Кроме никеля гидрирование перекисей проводилось нами на платине и палладии. Для платины и палладия значения — E пока не могут быть вычислены из-за отсутствия данных по энергиям связи с этими металлами. Ниже приведены полученные нами экспериментальные данные.

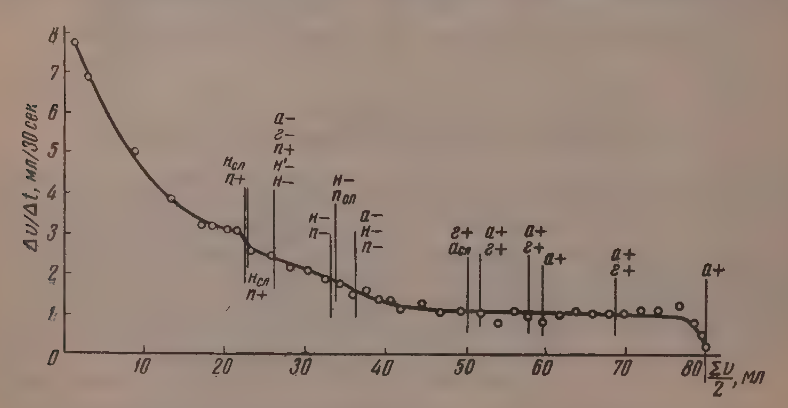
Оказалось, что в присутствии палладиевой черни наблюдается иная последовательность гидрирования функциональных групп, чем в присутствии никелевого катализатора. Первой гидрируется ацетиленовая связь, затем перекисная группа и последней — двойная связь. Порядок гидрирования ацетиленовой связи и перекисной группы близок к нулевому (фиг. 4,*а*).

В присутствии платиновой черни скорость поглощения водорода медленно возрастает почти до конца реакции (фиг. 4, *б*). Реакция на ацетиленовую связь становится отрицательной лишь после поглощения 3/2 моля водорода. После этого одновременно гидрируется перекисная группа и двойная связь. Таким образом, в этом процессе селективность имеет

место лишь в гидрировании тройной C ≡ C- и двойной C = C-связей. Ацетиленовая связь и перекисная группа восстанавливаются не селективно. Наблюденные здесь различия в последовательности гидрирования функциональных групп 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина, согласно мультиплетной теории, объясняются различием в величине энергий связи реагирующих атомов с Ni и с Pd и Pt.

Получение перекиси *p*-нитробензоила. Исходный продукт для синтеза перекиси *p*-нитробензоила — *p*-нитробензоилхлорид был приготовлен из *p*-нитротолуола через *p*-нитробензойную кислоту [10]. Перекись паранитробензоила была получена по методу, предложенному Прайсом и Кребсом [11]. В колбе емкостью 750 *мл*, снабженной быстроходной мешалкой, 100 *мл* воды охлаждались до —5°, добавлялось 10 *г* перекиси натрия, а затем при сильном перемешивании в течение часа добавлялся по каплям раствор 37 *г* хлористого *p*-нитробензоила в 100 *мл* сухого толуола. Смесь перемешивалась дополнительно в течение полутора часов, осадок отфильтровывался, промывался холодной дистиллированной водой, сушился на воздухе при комнатной температуре и перекристаллизовывался из сухого толуола, предварительно нагретого до 70°. Во избежание разложения перекиси последняя операция проводилась быстро. Перекристаллизованная перекись отсасывалась на воронке Бюхнера и досушивалась на воздухе. Найдено: C 50,59; H 2,52; N 8,53%. $C_{14}H_8N_2O_8$. Вычислено: C 50,60; H 2,41; N 8,43%.

Кинетика и последовательность гидрирования связей перекиси *p*-нитробензоила. Перекись *p*-нитробензоила практически нерастворима в спиртах, диоксане, эфирах, плохо растворима в бензоле и толуоле. Для гидрирования был приготовлен ее раствор в толуоле с содержанием 0,169 *г* перекиси в 50 *мл* раствора. Для установления последовательности гидрирования групп O—O и N = O после поглощения определенного объема водорода реакция прерывалась, отбиралась проба реакционной смеси и в ней качественно определялось наличие соответствующей группы. Нитрогруппа определялась добавлением капли диметиланилина к 0,5 *мл* анализируемой смеси [12]. Для сравнения проводился контрольный опыт с 0,5 *мл* растворителя. Появление желтой окраски свидетельствует о наличии нитрогруппы. Перекисная группа определялась добав-

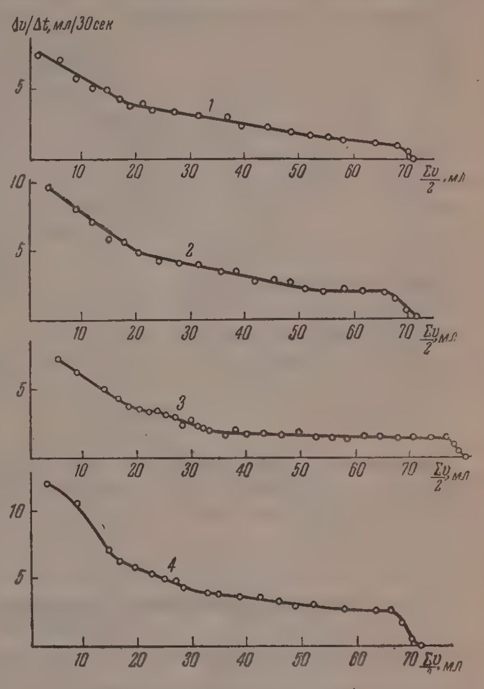


Фиг. 5. Последовательность гидрирования связей перекиси *p*-нитробензоила в присутствии никелевого катализатора; *н* — нитрогруппа; *н'* — нитрозо-группа; *п* — перекисная группа; *г* — оксимидная группа; *а* — аминогруппа

лением капли фенолфталеина (восстановленного фенолфталеина) к 0,5 *мл* перекиси в присутствии 0,5 *мл* метилового спирта и двух капель разбавленного раствора сернокислой меди. Появление розовато-фиолетовой окраски указывает на присутствие перекисной группы [12].

Нитрозо-группа определялась двумя методами [12]: 1) к реакционной смеси добавлялся дифениламин в концентрированной серной кислоте; при наличии нитрозо-группы происходит окрашивание раствора в синий цвет; 2) 0,5 *мл* анализируемого раствора смешивалось с 0,5 *мл* спирта, двумя каплями насыщенного раствора β-нафтола в спирте, двумя каплями 1 *N* раствора солянокислого гидроксиламина и несколькими каплями разбавленного раствора углекислого натрия. При наличии нитрозосоединения раствор окрашивается в красный цвет (розовый в разбавленном растворе). Оксиминная группа =NOH определялась реакцией с хлорным железом [13, 14]. Появление красно-коричневого окрашивания при добавлении капли спиртового раствора хлорного железа к 0,5 *мл* исследуемого раствора указывает на присутствиеоксиминной группы.

Аминогруппа определялась реакцией с фурфуролом [11]: к 0,5 *мл* анализируемого раствора добавлялась капля насыщенного водного раствора фурфурола и капля концентрированной соляной кислоты. Появление красно-малинового окрашивания указывает на наличие аминогруппы. В том случае, когда реакция не была отчетливой, несколько капель анализируемого раствора наносилось на фильтровальную бумагу, в середину пятна добавлялась капля раствора фурфурола и капля концентрированной соляной кислоты. Появление малинового ореола по краям влажного пятна указывало на присутствие аминогруппы.



Фиг. 6. Влияние температуры на скорость гидрирования перекиси *p*-нитробензоила в присутствии никелевого катализатора:
1—10°; *2*—15°; *3*—20°; *4*—25°

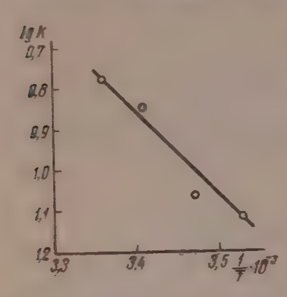
Кинетические кривые гидрирования перекиси *p*-нитробензоила в присутствии никеля приведены на фиг. 5 и 6. Всего в процессе поглощается 7 *M* водорода. Полученные данные показывают, что после поглощения 2 *M* водорода качественная реакция на нитрогруппу становится отрицательной. Однако в растворе не удается обнаружить нитрозо-группу, оксиминную группу или аминогруппу. В то же время легко обнаруживается перекисная группа, которая исчезает из раствора после присоединения третьего моля водорода. Следовательно, перекисная группа гидрируется вслед за нитрогруппой. Реакция на аминогруппу становится положительной и постепенно все более отчетливой после присоединения пятого моля водорода.

Таким образом, в согласии с теорией, в первую очередь гидрируется нитрогруппа с образованием промежуточного продукта, а перекисная группа гидрируется во вторую очередь. Лишь после этого водород начинает реагировать с образовавшимся в первой стадии промежуточным продуктом. Гидрирование нитроперекиси заканчивается после присоединения 7 *M* водорода на моль перекиси (фиг. 5).

На фиг. 6 приведены кинетические кривые гидрирования перекиси *p*-нитробензоила при температурах 10; 15; 20; 25°. Константы скорости

гидрирования перекисной группы (на участке кривой, соответствующем присоединению третьего моля водорода к молю перекиси) равны соответственно 0,071: 0,085: 0,143 и 0,167 мин$^{-1}$. Кажущаяся энергия активации, вычисленная по этим данным, ~10,6 *ккал/моль* (фиг. 7).

Выделен продукт гидрирования перекиси *p*-нитробензоила — *p*-аминобензойная кислота. Найдено: C 61,8; H 5,14; N 10,16%. $C_7H_7NO_2$. Вычислено: C 61,31; H 5,11; N 10,21%.



Фиг. 7. Энергия активации гидрирования перекиси *p*-нитробензоила в присутствии никеля

С раствором хлорного железа продукт гидрирования образует красно-бурый осадок. Таким образом, суммарная реакция происходит по схеме

$$O_2N-C_6H_4-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-O-O-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_4-NO_2+7H_2=$$

$$=2H_2N-C_6H_4-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-OH$$

Кинетические данные по гидрированию бифункциональных перекисей, полученные в настоящей и в предыдущей нашей работе [1], сопоставлены в таблице.

Результаты этих работ подтверждают, что последовательность гидрирования функциональных групп не обязательно соответствует скоростям их гидрирования. Это также вытекает из теории гидрогенизации [8] (ср. выше).

Таблица

Данные кинетики гидрирования бифункциональных перекисных соединений на скелетном никеле

Перекись	Растворитель	Температура в °C	Функциональная группа	Порядок реакции	Константа скорости на 1 г катализатора	Кажущаяся энергия активации в *ккал/моль*
Гидроперекись циклогексена	Этиловый спирт	5	O — O	Нулевой	3,3 *мл/мин*	
		11	O — O	»	4,8 »	Для 11—25° 5,1
		15	O — O	»	5,7 »	
		20	O — O	»	5,9 »	
		25	O — O	»	7,4 »	
		5	C = C	»	6,3 »	
		11	C = C	»	9,8 »	Для 11—25° 4,9
		15	C = C	»	10,4 »	
		20	C = C	»	11,8 »	
		25	C = C	»	13,7 »	
3-Гидроперекись-3-метил-1-бутина	Этиловый спирт	5	O — O и C≡C	Нулевой	13,0 »	
		10	C≡C	»	15,9 »	Для 5—20° 5,5
		15	C≡C	»	18,5 »	
		19,5	C≡C	»	21,1 »	
		25	C≡C	»	29,3 »	
		5	C = C	Первый	0,32 мин$^{-1}$	
		10	C = C	»	0,46 »	Для 5—20° 5,7
		15	C = C	»	0,54 »	
		19,5	C = C	»	0,60 »	
		25	C = C	«	0,82 »	
Перекись *p*-нитробензоила	Толуол	10	O — O	Первый	0,13 »	Для 10—25° 10,6
		15	O — O	»	0,16 »	
		20	O — O	»	0,26 »	
		25	O — O	»	0,31 »	

ВЫВОДЫ

1. Изучались кинетика и последовательность гидрирования связей 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина и перекиси *p*-нитробензоила. Определены порядок реакции, константы скорости и энергии активации данных процессов.

2. Пользуясь энергетическим принципом мультиплетной теории, можно предсказать последовательность гидрирования связей в бифункциональных соединениях на никелевом катализаторе. Вычислена высота энергетических барьеров реакций гидрирования различных связей.

3. В присутствии никелевого катализатора в полном согласии с теорией в 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина в первую очередь гидрируется перекисная группа, а затем ацетиленовая связь. В перекиси *p*-нитробензоила первой гидрируется нитрогруппа и лишь затем перекисная группа.

4. Последовательность гидрирования зависит от природы катализатора, что находится в согласии с теорией. В присутствии Pd-черни в 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина в первую очередь гидрируется ацетиленовая связь и лишь затем перекисная группа. Последней гидрируется этиленовая связь. В присутствии Pt-черни строгая селективность наблюдается лишь в гидрировании тройной C ≡ C- и двойной C = C-связей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин и Н. В. Никифорова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 443.
2. А. А. Баландин. Ж. общ. химии 337 (1942); 16, 793 (1946); Докл. АН СССР 107, 85 (1956).
3. Т. Коттрелл. Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
4. N. A. Milas, O. L. Mageli. J. Amer. Chem. Soc. 74, 1471 (1952).
5. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. Гостоптехиздат. М.— Л., 1949, стр. 74—75.
6. A. I. Vogel, A text-book of practical organic chemistry, London — N. Y.— Toronto, 1956, стр. 246.
7. Я. М. Слободин, Ж. общ. химии 16, 1698 (1946).
8. А. А. Баландин. Ж. общ. химии 15, 608, 619, 770, 781 (1945); 16, 557 (1946).
9. К. Бауэр. Анализ органических соединений. ИЛ. М.—Л., 1953, стр. 72.
10. Сб. «Синтезы органических препаратов», ИЛ. М.—Л., 1949, 1, стр. 296, 472.
11. Сб. «Синтезы органических препаратов», ИЛ. М.—Л., 1952, 3, стр. 376.
12. E. Müller. Methoden der organischen chemie, Stuttgart, 1953, 2, стр. 570, 619, 645.
13. St. Viebel, The identification of organic compounds. Copenhagen, 1954, стр. 286, 291.
14. Г. Мейер. Анализ и определение строения органических веществ. Гос. научно-технич. изд-во Украины, Харьков—Киев, 1935, стр. 585.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

Б. П. БЕРИНГ и В. В. СЕРПИНСКИЙ

АДСОРБЦИЯ СМЕСИ ГАЗОВ

СООБЩЕНИЕ 5. АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ВОДА — ХЛОРИСТЫЙ ЭТИЛ — АКТИВНЫЙ УГОЛЬ

В одном из предыдущих сообщений [1] были изложены некоторые результаты исследования совместной адсорбции паров воды и хлористого этила на активном угле. Это исследование, позволившее установить характерные особенности адсорбционного равновесия в системах такого типа, было проведено на промышленном образце активного угля АГ-2. В дальнейшем, для выяснения влияния структурных свойств угля на адсорбцию смеси паров веществ, взаимно нерастворимых в жидком состоянии, было проведено аналогичное исследование на другом, лабораторном образце активного угля с развитой переходной пористостью. В настоящей статье мы рассмотрим полученные при этом экспериментальные данные, проведем сравнение результатов исследования обоих углей и попытаемся дать количественное описание рассматриваемого адсорбционного равновесия. Для простоты мы будем называть первый из этих адсорбентов углем I, а второй — углем II.

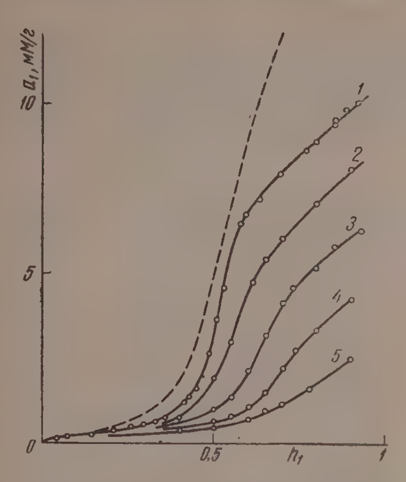
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения индивидуальных изотерм адсорбции паров воды и хлористого этила, а также изотерм адсорбции смесей обоих веществ на угле II были проведены при 75° объемно-весовым методом [1] в новом приборе с более совершенным воздушным термостатом. Полученные экспериментальные данные для паров воды и паров хлористого этила сведены в табл. 1 и показаны графически на фиг. 1 для воды (кривая *1*) и на фиг. 2 для хлористого этила (кривая *1*). Результаты измерений адсорбции смесей обоих веществ, полученные в шести сериях опытов, приведены в табл. 2.

Таблица 1

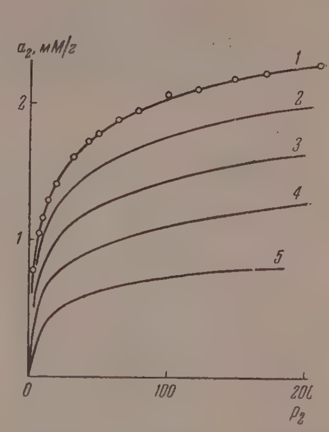
Адсорбция паров воды на угле II при 75° (a в *мМ/г*; $p_s = 289$ *мм* рт. ст.)						Адсорбция хлористого этила на угле II при 75° (a в *мМ/г*; p в *мм* рт. ст.)			
$h \cdot 10^2$	a	$h \cdot 10^2$	a	$h \cdot 10^2$	a	p	a	p	a
3,6	0,14	35,5	0,76	59,3	6,81	0,35	0,31	62,9	1,88
4,2	0,13	41,8	1,20	62,8	7,26	0,40	0,34	77,7	1,95
7,3	0,20	43,2	1,38	69,4	7,94	3,01	0,78	100,0	2,06
13,1	0,29	44,4	1,64	76,8	8,59	6,85	1,05	120,8	2,10
13,9	0,23	45,0	1,62	80,0	8,88	9,63	1,16	147,5	2,18
20,8	0,39	48,8	2,70	85,3	9,45	12,8	1,29	171,4	2,22
25,7	0,50	50,8	3,62	85,6	9,40	18,2	1,41	209,2	2,28
29,8	0,62	53,0	4,58	87,8	9,77	32,1	1,61	240,0	2,32
33,0	0,70	57,4	6,54	88,5	9,87	41,5	1,72	267,1	2,36
				92,0	10,07	49,1	1,78	307,7	2,40

На основании этих опытных данных были построены важнейшие сечения термодинамических поверхностей адсорбции воды и хлористого этила, соответствующие постоянству различных параметров, определяю-



Фиг. 1. Семейство изотерм адсорбции H_2O на угле II при a_2=const:

1—0; 2—10,5; 3—,0; 4—1,5; 5—2,0 мМ/г; пунктир—изотерма адсорбции H_2O на угле I



Фиг. 2. Семейство изотерм адсорбции C_2H_5Cl на угле II при a_1=const:

1—0; 2—2; 3—4; 4—6; 5—8 мМ/г

щих адсорбционное равновесие. В общих чертах все эти сечения для угля II оказались аналогичными соответствующим сечениям для угля I. Из большого числа подобных сечений мы ограничимся здесь рассмотрением

Таблица 2

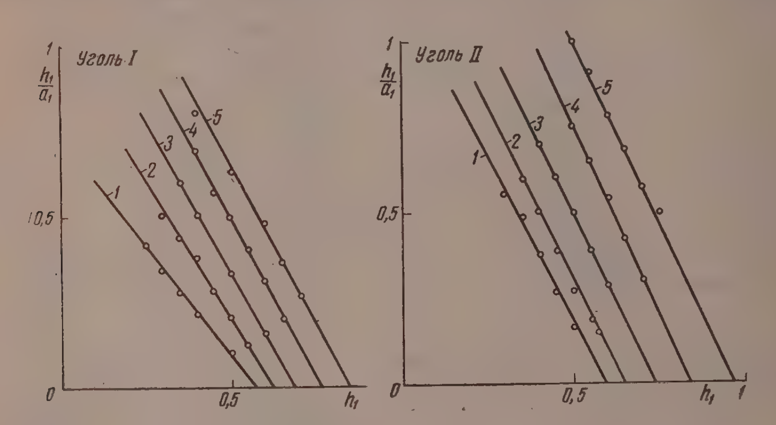
Адсорбция смесей паров воды и хлористого этила на угле II при 75°

(Индекс 1 — вода: индекс 2 — хлористый этил)

Серия	$h_1 \cdot 10^2$	p_2	a_1	a_2	$h_1 \cdot 10^2$	p_2	a_1	a_2
1	0	0,0	0	0,25	55,3	0,2	4,78	0,23
	48,0	0,05	2,10	0,25				
2	0	0,9	0	0,47	48,8	0,9	1,72	0,45
	25,1	0,8	0,54	0,46	55,5	1,0	3,62	0,44
	41,0	0,8	1,03	0,46	62,2	1,1	5,75	0,38
3	0	2,0	0	0,66	60,5	3,2	4,84	0,52
	14,4	2,1	0,32	0,65	68,6	4,9	6,65	0,35
	29,2	2,0	0,50	0,66	78,8	6,2	8,29	0,18
	40,3	2,3	1,00	0,63	87,5	7,9	10,05	0,009
	55,0	2,7	2,72	0,59				
4	0	15,8	0	1,35	69,2	18,7	3,85	1,03
	11,7	15,9	0,18	1,34	76,2	20,2	5,24	0,86
	24,2	15,7	0,26	1,37	82,6	21,3	6,37	0,74
	38,6	15,7	0,38	1,36	88,5	22,4	7,56	0,62
	54,8	16,3	1,01	1,29	93,2	24,6	9,96	0,38
	63,4	16,7	1,93	1,23				
5	0	79,0	0	1,95	74,0	83,2	2,99	1,49
	43,8	79,4	0,58	1,91	85,5	87,7	6,06	1,01
	62,5	79,9	1,08	1,85				
6	0	169,1	0	2,21	61,7	169,7	0,78	2,13
	14,0	168,9	0,20	2,21	73,7	170,6	1,28	2,03
	27,6	169,1	0,30	2,19	85,5	172,7	3,04	1,77
	44,2	169,5	0,51	2,15	90,9	177,5	5,89	1,27

изотерм адсорбции каждого компонента при постоянных значениях адсорбции другого компонента и будем обозначать индексом 1 величины, относящиеся к воде, а индексом 2 — величины, относящиеся к хлористому этилу.

На фиг. 1 изображено семейство кривых $a_1 = a_1(h_1)_{a_2}$, т. е. семейство изотерм адсорбции паров воды на угле II при постоянных значениях адсорбции a_2 хлористого этила, равных 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 *мМ/г*, причем буквой h_1 обозначено относительное давление. Кривая $a_2 = 0$ соответствует индивидуальной изотерме адсорбции воды. С увеличением параметра



Фиг. 3. Изотермы адсорбции воды на угле I и на угле II в координатах уравнения (2) при a_2=const:

1—0; *2*—0,5; *3*—1,0; *4*—1,5; *5*—2,0 *мМ/г*

a_2 кривые фиг. 1 постепенно изменяют свою форму, и крутой подъем смещается в область более высоких значений h_1. На фиг. 2 показаны изотермы адсорбции хлористого этила на угле II при постоянных значениях адсорбции воды, равных 2, 4, 6 и 8 *мМ/г*, причем давление хлористого этила p_2 выражено в *мм* рт. ст. Все эти кривые $a_2 = a_2(p_2)_{a_1}$ в первом приближении аффинны с индивидуальной изотермой адсорбции хлористого этила, т. е. с кривой *1* на фиг. 2, соответствующей $a_1 = 0$.

Попытаемся прежде всего проанализировать изотермы фиг. 1 с точки зрения тех представлений о природе адсорбции паров воды на угле [2], которые были развиты за последнее время в нашей лаборатории. Исходя из этих представлений, Дубинин и один из авторов настоящей статьи [3] для описания вогнутых изотерм адсорбции паров воды на углеродных адсорбентах получили уравнение

$$a = \frac{a_0 ch}{1 - ch}, \tag{1}$$

в котором a_0 — число «первичных» адсорбционных центров; a — величина адсорбции; $h = p/p_s$ — относительное давление; c — константа.

Применим уравнение (1) к семействам изотерм адсорбции воды на угле при a_2 = const. На фиг. 3 для обоих углей показаны изотермы $a_1 = a_1(h_1)_{a_2}$, изображенные для области применимости уравнения (1) в координатах h, h/a, отвечающих линейной форме этого уравнения. Левая часть фиг. 3 относится к углю I, а правая — к углю II, причем величины h_1/a_1, отложенные по оси ординат, выражены в *г/мМ*. Из фиг. 3 следует, что все изотермы фиг. 1 и соответствующие изотермы для угля I в своей вогнутой части удовлетворительно описываются уравнением (1) и дают прямые линии для значений адсорбции хлористого этила a_2, равных 0; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 *мМ/г*. Параметры a_0 и c, найденные из фиг. 3 для обоих углей при указанных постоянных значениях a_2, приведены в табл. 3.

Рассмтривая числа табл. 3, прежде всего отметим, что константы a_0, полученные из индивидуальных изотерм адсорбции воды, для обоих углей различны. Для угля I $a_0 = 0{,}75$, а для угля II $a_0 = 0{,}50$ *мМ/г*. Поэтому можно думать, что поверхность угля I окислена сильнее, чем поверхность угля II, и что, следовательно, уголь II является более гидрофобным. В соответствии с этим крутой подъем изотермы адсорбции воды на угле II начинается при более высоких относительных давлениях по сравнению с подъемом изотермы на угле I. как это ясно видно на фиг. 1, где для сравнения изотерма адсорбции воды на угле I показана пунктиром.

Таблица 3

Параметры a_0 и c для углей I и II

a_2 в *мМ/г*	Уголь I		Уголь II	
	a_0 в *Мм/г*	c	a_0 в *мМ/г*	c
0	0,75	1,80	0,50	1,71
0,5	0,54	1,64	0,48	1,56
1,0	0,54	1,48	0,47	1,36
1,5	0,52	1,31	0,44	1,20
2,0	0,52	1,20	0,45	1,05

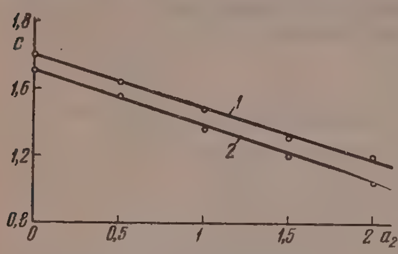
При увеличении адсорбции хлористого этила происходит уменьшение параметров a_0 и c для обоих углей. При этом для угля I параметр a_0 резко уменьшается от 0,75 до 0,54 при увеличении a_2 от 0 до 0,5 *мМ/г*, а при последующем возрастании a_2 до 2 *мМ/г* он остается практически постоянным. В то же время параметр c непрерывно убывает с ростом a_2. Для угля II наблюдается аналогичная картина. Однако в этом случае a_0 убывает очень медленно от 0,50 до 0,45, а параметр c по-прежнему быстро убывает с ростом a_0. Таким образом, можно говорить о приближенном постоянстве параметра a_0 как для угля I, так и для угля II, если отвлечься от довольно значительного начального уменьшения a_0 для угля I.

Мы могли бы заранее ожидать постоянства параметра a_0, если эта величина действительно характеризует число первичных центров, т. е. количество химически связанного кислорода на поверхности угля. Очевидно, что адсорбция хлористого этила не может вызвать уменьшения числа этих первичных центров. Речь может идти только о некотором уменьшении вероятности адсорбции молекул воды на этих центрах вследствие увеличения концентрации молекул хлористого этила в поверхностном слое. Причины, вызывающие начальное уменьшение параметра a_0 для угля I, не совсем ясны. Может быть это явление обусловлено тем, что в наиболее тонких порах, за счет эффекта повышения адсорбционных потенциалов, молекулы хлористого этила адсорбируются с особенно высокой энергией и при этом, вследствие своих значительно больших размеров по сравнению с молекулами воды, экранируют некоторую часть первичных центров, которые становятся не доступными для молекул воды. Отсутствие соответствующего уменьшения a_0 для угля II может быть вызвано тем, что концентрация первичных адсорбционных центров в самых тонких порах этого более гидрофобного угля вообще гораздо меньше, чем средняя концентрация этих центров на всей поверхности.

Уменьшение параметра c с ростом a_2, по-видимому, естественнее всего объяснить чисто статистически. Как это следует из вывода уравнения (1), константа c пропорциональна вероятности адсорбции молекулы воды. Эта вероятность должна уменьшаться с ростом величины адсорбции хлористого этила, вызывающим сокращение числа свободных мест на поверхности и приводящим к частичному блокированию вторичных адсорбционных центров. Если изобразить зависимость параметра c от a_2, то мы получим для обоих углей линейное уменьшение c с ростом a_2, как это показано на фиг. 4, на которой кривая *1* дает эту зависимость для угля I, а кривая *2* — для угля II. Из фиг. 4 следует, что параметр c может быть представлен линейным уравнением

$$c = c_0(1 - ka_2), \quad (2)$$

где k — некоторая постоянная и c_0 — значение параметра c для индивидуальной изотермы адсорбции воды при $a_2 = 0$. Следует отметить, что угловые коэффициенты обеих прямых на фиг. 4 в первом приближении одинаковы, т. е. не зависят от свойств угля. На основании изложенного можно думать, что сдвиг изотерм адсорбции паров воды с ростом параметра a_2 на фиг. 1 обусловлен не уменьшением числа первичных адсорбционных центров, а уменьшением вероятности адсорбции молекул воды, линейно убывающей с возрастанием адсорбции хлористого этила.

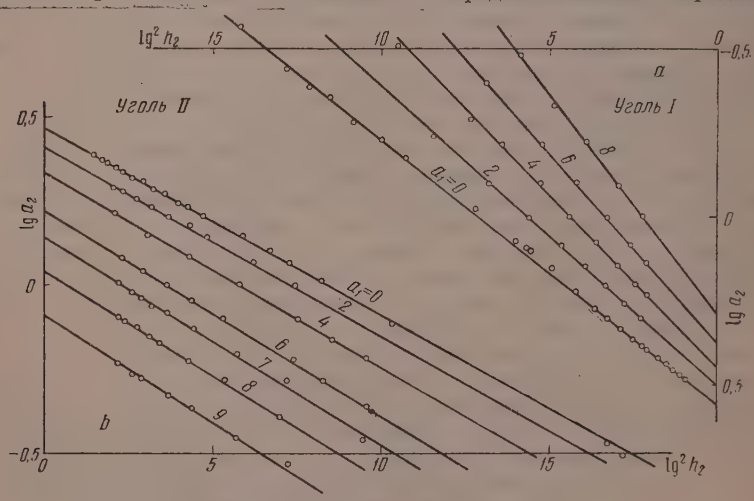


Фиг. 4. Зависимость параметра c от a_2 для угля I и для угля II (2)

Для дальнейшего выяснения свойств рассматриваемой системы мы воспользуемся представлениями потенциальной теории адсорбции, развитыми применительно к адсорбентам с неоднородной поверхностью в серии работ Дубинина и его сотрудников [2,4—6], и применим к анализу изотерм адсорбции хлористого этила при постоянных значениях адсорбции воды, т. е. к кривым фиг. 2, уравнение изотермы адсорбции, выведенное Дубининым, Завериной и Радушкевичем [4] для углей первого структурного типа:

$$\lg a = \lg \frac{W_0}{v} - \frac{BT^2}{2{,}30\beta^2} \cdot \lg^2 h. \quad (3)$$

В этом уравнении W_0 и B — константы, характеризующие адсорбент; v — молярный объем адсорбируемого вещества; h — относительное давление его пара при температуре T; β — коэффициент аффинности характеристической кривой по отношению к характеристической кривой стандартного пара — бензола. Константа W_0 представляет собой предельный



Фиг. 5. Изотермы адсорбции C_2H_5Cl на угле I и на угле II при a_2=const в координатах уравнения (4)

объем адсорбционного пространства, совпадающий с объемом микропор. Константа B зависит от функции распределения пор по размерам и замечательна тем, что она позволяет одним числом характеризовать адсорбционную неоднородность угля первого структурного типа.

На фиг. 5,a в координатах $\lg^2 h$, $\lg a$ построены изотермы адсорбции хлористого этила на угле I при значениях параметра a_1, равных 0;

2; 4; 6 и 8 *мМ/г*. Соответствующее семейство изотерм на угле II в координатах уравнения (3) для значений a_1, равных 0; 2; 4; 6; 7; 8 и 9 *мМ/г*, изображено на фиг. 5,*в*. Необходимое для вычисления h давление насыщенного пара C_2H_5Cl при 75° $p_s = 4900$ *мм*. Как видно из фиг. 5, *а* и 5,*в*, все изученные изотермы $a_2 = a_2(p_2)_{a_1}$ в некотором интервале значений h_2 дают вполне удовлетворительную линейную зависимость $\lg a$ от $\lg^2 h$ и, следовательно, могут быть описаны уравнением (3). По отрезкам, отсекаемым этими линейными изотермами на оси ординат, и по величинам их угловых коэффициентов были вычислены параметры W (для угля, не содержащего воды — W_0) и B. Необходимые для этих вычислений значения молярного объема при 75° и коэффициента аффинности хлористого этила соответственно равны $v = 76{,}3$ *см³/моль* и $\beta = 0{,}71$. Найденные значения W и B для обоих углей приведены в табл. 4.

Таблица 4

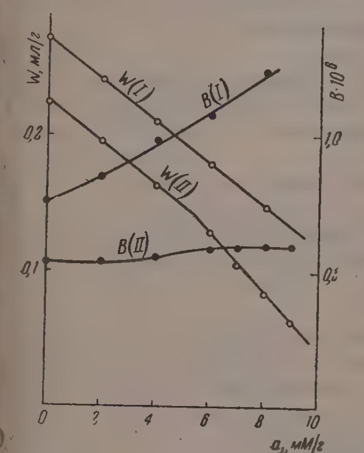
Параметры W и B для углей I и II

a_1 в *мМ/г*	Уголь I		Уголь II	
	W в *см³/г*	$B\cdot10^6$	W в *см³/г*	$B\cdot10^6$
0	0,271	0,76	0,225	0,53
2	0,241	0,85	0,196	0,54
4	0,210	0,98	0,163	0,55
6	0,179	1,08	0,127	1,58
7	—	—	0,105	0,59
8	0,146	1,24	0,084	0,59
9	—	—	0,062	0,59

На угле II при 75° была измерена также изотерма адсорбции н. гептана, которая в свою очередь вполне удовлетворительно описывается уравнением (3). Найденные по этой изотерме константы $W_0 = 0{,}222$ *см³/г* и $B = 0{,}55\cdot10^{-6}$ хорошо согласуются с величинами $W_0 = 0{,}225$ *см³/г* и $B = 0{,}53\cdot10^{-6}$, полученными для этого угля по хлористому этилу. Особенно близкими оказываются оба значения W_0.

Выясним теперь, как связаны между собой величины W и a_1, и с этой целью для обоих углей построим зависимость параметра W от количества адсорбированной воды a_1. Как видно из фиг. 6, для угля I искомая зависимость W от a_1 оказывается линейной, и, следовательно, уменьшение начального объема микропор ΔW пропорционально количеству адсорбированной воды, т. е.

$$W_0 - W = \Delta W = Ca_1, \tag{4}$$



Фиг. 6. Зависимость параметров W и B углей I и II от a_1

где C — константа. Легко видеть, что эта константа представляет собой не что иное, как молярный объем воды $v_{\sigma1}$ в адсорбированном состоянии, так как $C = \Delta W/a_1$. Поэтому уравнение (4) можно написать в таком виде:

$$W = W_0 - v_{\sigma1}a_1. \tag{5}$$

Из линейного графика на фиг. 6 для угля I находим $v_{\sigma_1} = 15{,}4$ *см³/моль* вместо нормального значения молярного объема воды при 75° $v_{ж}^{75°} = 18{,}5$ *см³/моль*. Соответствующая этому значению $v_{\sigma1}$ плотность воды в микропорах $\rho_{\sigma1} = 1{,}17$ *г/см³* вместо нормального значения $\rho^{75°} = 0{,}975$ *г/см³*. Получаемая таким образом величина плотности воды $\rho_{\sigma1}$, конечно, зависит от принятого для вычисления W_0 значения молярного объема C_2H_5Cl. Однако близкое совпадение значений W_0, определенных по изотермам адсорбции хлористого этила и н. гептана (несмотря на большое различие сжимаемостей этих веществ) позволяет считать, что плотности этих веществ в адсорбированном состоянии вряд ли сильно отли-

чаются от нормальных значений. Таким образом, мы приходим в выводу, что при 75° эффективная плотность воды в адсорбционном пространстве угля I почти на 20% выше нормальной плотности воды.

В случае угля II звисимость W от a_1 оказывается более сложной, как это видно из фиг. 6. Кривая W (II) для этого угля состоит из двух линейных участков. В интервале от 0 до ~ 5 *мМ/г* она идет практически параллельно соответствующей кривой для угля I, а при $a_1 > 5$ *мМ/г* ее наклон увеличивается. Угловой коэффициент первого линейного участка этой кривой равен $v_{\sigma 1} = 15{,}6$ *см³/моль*, откуда $\rho_{\sigma 1} = 1{,}15$ в хорошем согласии с величиной плотности, найденной для угля I. Угловой коэффициент второго линейного участка равен $v_{\sigma 1} = 20{,}8$ *см³/моль*, что соответствует эффективной плотности воды $\rho_{\sigma 1} = 0{,}87$ *г/см³* вместо нормального значения 0,975 *г/см³*.

Вероятно, не следует придавать слишком большого значения абсолютным величинам полученных плотностей. Само понятие плотность вещества применительно к слоям, толщиной порядка размера молекулы, или к элементарным объемам конденсированной фазы диаметром в несколько молекулярных размеров, в значительной степени утрачивает смысл макроскопической характеристики вещества. Поэтому найденные значения $\rho_{\sigma 1}$ являются лишь некоторыми эффективными величинами. В то же время из самых общих соображений можно ожидать, что при наличии даже неполной локализации в мономолекулярном адсорбционном слое двумерная решетка молекул воды должна в известной степени имитировать поверхностную решетку графита, а это по чисто геометрическим причинам неизбежно приведет к повышению плотности адсорбированной воды по сравнению с плотностью обычной жидкой воды. Во всяком случае различие эффективных плотностей в двух областях заполнения адсорбционного объема угля II, очевидно, указывает на изменение характера упаковки молекул воды. В интервале от 0 до ~ 5 *мМ/г* молекулы воды в микропорах угля II упакованы с такой же плотностью, как и в микропорах угля I. При увеличении степени заполнения адсорбционного объема плотность упаковки в порах угля II уменьшается.

Изотермы адсорбции паров бензола и н. гептана на угле II, в отличие от соответствующих изотерм на угле I, характеризуются существованием значительной области сорбционного гистерезиса, которая вызвана наличием в этом угле более крупных — переходных пор — и которая практически отсутствует на изотермах адсорбции на угле I. Вследствие этого нам кажется естественным приписать своеобразие хода кривой W (II) присутствию в угле II переходных пор и связать перелом на этой кривой с существованием капиллярно-конденсационной области для этого угля. Однако в данном случае речь может идти лишь о качественном сопоставлении, так как величина W определяет только объем микропор, а не сумму объемов микропор и переходных пор.

Перейдем теперь к рассмотрению зависимости параметра B изотерм фиг. 5 от количества адсорбированной воды a_1. Эта зависимость изображена для обоих углей также на фиг. 6. С увеличением количества воды в микропорах параметр B для угля I довольно быстро возрастает, изменяясь от 0,75 до $1{,}25 \cdot 10^{-6}$ при увеличении a_1 от 0 до 8 *мМ/г*. В то же время для угля II наблюдается очень медленное увеличение параметра B, который в том же интервале изменения a_1 растет всего лишь от 0,53 до до 0,59.

Ход кривых фиг. 6 находится в соответствии с отмеченным выше более гидрофобным характером угля II по сравнению с углем I. С увеличением a_1 уголь I в связи с ростом B быстро «отравляется» и в значительной степени теряет адсорбционную способность по отношению к хлористому этилу, тогда как уголь II даже при больших значениях a_1 сохраняет высокую адсорбционную способность по отношению к хлористому этилу вследствие медленного изменения параметра B.

В соответствии с высказанным выше предположением медленное изменение B для угля II можно объяснить тем, что поверхность наиболее тонких пор слабо окислена и содержит мало первичных адсорбционных центров, а поэтому адсорбция воды в этих порах начинается лишь при весьма высоких относительных давлениях или даже вообще в них не происходит, вследствие чего они сохраняют способность адсорбировать хлористый этил при значительных количествах воды, сорбированной на угле.

Для данного угля кривая $W = W(a_1)$, выражающая изменение объема микропор с увеличением количества сорбированной в них воды, по всей вероятности, не зависит от природы второго адсорбирующегося вещества при условии, что оно нерастворимо в воде. Можно думать, что и кривая $B = B(a_1)$, хотя бы в первом приближении, также не зависит от природы второго компонента адсорбционной фазы. Хотя на основании имеющегося в нашем распоряжении экспериментального материала эту точку зрения нельзя непосредственно доказать, однако она кажется нам весьма вероятной и в значительной степени подтверждается теми выводами, которые можно сделать на основании проведенного нами предварительного изучения адсорбции смеси паров воды и н. гептана на угле II. Во всяком случае кривые фиг. 6 количественно описывают процесс своеобразного «модифицирования» угля адсорбируемой водой.

Пытаясь применить потенциальную теорию к адсорбции смеси паров, мы пришли к выводу, что эта задача может быть частично решена в простейшем случае смесей воды и нерастворимого в ней вещества. Однако для полного описания адсорбционного равновесия в системах такого типа недостаточно знать функции $W(a_1)$ и $B(a_1)$. Действительно, по этим функциям можно вычислить только изотермы адсорбции $a_2 = a_2(h_2)$ при $a_1 = \text{const}$, соответствующие кривым фиг. 2. Для воды уравнение (3) не выполняется и поэтому не удается написать выражения для изотерм $a_1 = a_1(h_1)$ при $a_2 = \text{const}$. В том случае, если изотермы $a_1(h_1)$ при $a_2 = \text{const}$ могут быть представлены в виде явной функции параметра a_2, то приближенное описание адсорбционного равновесия для рассматриваемой системы становится возможным.

Мы видели выше, что уравнение (1) удовлетворительно описывает вогнутые части изотерм адсорбции воды и что входящий в это уравнение параметр c можно представить уравнением (2). Отсюда следует, что кривые фиг. 1 в области значений $a_1 \leqslant 2$ *мМ/г* можно описать уравнением:

$$a_1 = \frac{a_0 c\,(1 - ka_2)\,h_1}{1 - c_0\,(1 - ka_2)\,h_1}. \tag{6}$$

Введем предположение, что при сравнительно небольших значениях a_1 параметр B можно считать приближенно постоянным. Как видно из фиг. 6, это предположение хорошо выполняется для угля II и несколько хуже — для угля I. При этом условии изотерма $a_2 = a_2(h_2)$ при $a_1 = \text{const}$ будет аффинна с соответствующей индивидуальной изотермой адсорбции $a_2^0 = a_2^0(h_2)$, т. е. в координатах $\lg^2 h$, $\lg a$ обе эти изотермы будут изображаться двумя параллельными линиями (фиг. 5, *в*):

$$\lg a_2 = \lg \frac{W_0 - v_{\sigma 1}\, a_1}{v_2} - \frac{BT^2}{2{,}3\,\beta^2} \lg^2 h_2; \tag{7}$$

$$\lg a_2^0 = \lg \frac{W_0}{v_2} - \frac{BT^2}{2{,}3\,\beta^2} \lg^2 h_2, \tag{7a}$$

где $v_{\sigma 1}$ — молярный объем воды в адсорбционном пространстве.

Отметим здесь одно интересное следствие уравнений (7). Вычитая из первого уравнения второе, получим

$$\lg \frac{a_2}{a_2^0} = \lg \frac{W_0 - v_{\sigma 1}\, a_1}{W_0}\ ,$$

откуда

$$a_2 = a_2^0\left(1 - \frac{a_1 v_{\sigma1}}{W_0}\right) = a_2^0(1-\theta_1), \qquad (8)$$

где $\theta_1 = a_1 v_{\sigma1}/W_0$ — степень заполнения адсорбционного объема водой. Из уравнения (8) следует, что при $h_2 = \text{const}$ относительное понижение адсорбции хлористого этила равно степени заполнения объема микропор водой, т. е.

$$\Delta a_2/a_2^0 = (a_2^0 - a_2)/a_2^0 = \theta_1. \qquad (9)$$

Следует указать, что при ленгмюровской адсорбции смеси двух газов на однородной поверхности уравнение (8) выполняется совершенно строго, однако в этом случае θ_1 означает степень заполнения поверхности первым компонентом. Можно показать, что и при ленгмюровской адсорбции на неоднородной поверхности уравнение (8) в первом приближении также остается справедливым.

Таким образом, при $a_1 \leqslant 2$ *мМ/г* изотермы адсорбции воды при $a_2 = \text{const}$ могут быть описаны уравнением (6), а изотермы адсорбции хлористого этила при $a_1 = \text{const}$ приближенно могут быть описаны уравнением (7). Совокупность этих уравнений описывает адсорбционное равновесие в рассматриваемой системе при $a_1 \leqslant 2$ *мМ/г*. Все параметры этих уравнений, за исключением v_{σ_1} и k, могут быть найдены по индивидуальным изотермам адсорбции компонентов. Если считать, что параметр v_{σ_1} имеет для всех углей одно и то же значение (конечно, зависящее от температуры), то неизвестным остается только один параметр k, который должен быть найден экспериментально, так как его не удается определить по индивидуальным изотермам адсорбции. Принимая для угля II $a_0 = 0{,}47$ *мМ/г*, $c = 1{,}71$, $W_0 = 0{,}225$ *см³/г*, $B = 0{,}53 \cdot 10^{-6}$, $v_{\sigma_1} = 15{,}4$ *см³/моль*, $k = 0{,}194$ и задавая ряд значений a_1 и a_2, мы можем вычислить соответствующие равновесные давления обоих компонентов h_1 и p_2. Результаты таких вычислений для изостеры суммарной адсорбции $a_{12} = 2$ *мМ/г*, приведенные в табл. 5, показывают, что уравнения (6) и (7) удовлетворительно описывают экспериментальные данные при $a_1 \leqslant 2$ *мМ/г*. В табл. 5 в столбцах $p_2^{\text{изм}}$ и $h_1^{\text{изм}}$ поставлены величины, полученные путем интерполяции опытных значений p_2 и h_1 вдоль изостеры суммарной адсорбции $a_{12} = 2$ *мМ/г*.

Таблица 5

Сравнение измеренных и вычисленных значений p_2 и h_1

a_{12}	a_1	a_2	$p_2^{\text{изм}}$	$p_2^{\text{выч}}$	$h_1^{\text{изм}}$	$h_1^{\text{выч}}$
2,0	0	2,0	90	90	0	0
	0,2	1,8	56	55	0,27	0,27
	0,5	1,5	27	27	0,42	0,42
	1,0	1,0	7,5	7,5	0,49	0,49
	1,5	0,5	1,5	1,0	0,48	0,49
	2,0	0	0	1	0,46	0,46

Таким образом, уравнения (6) и (7) можно рассматривать как полуэмпирические уравнения, описывающие адсорбцию смеси паров воды и нерастворимого в ней вещества на активном угле в области сравнительно небольших величин адсорбции воды.

Авторы глубоко признательны М. М. Дубинину за постоянный интерес к этой работе и ценные обсуждения.

ВЫВОДЫ

1. Объемно-весовым методом при температуре 75° изучена адсорбция смесей паров воды и хлористого этила на активном угле с развитой переходной пористостью.

2. Семейство изотерм адсорбции воды при постоянных величинах адсорбции хлористого этила в некоторой области может быть описано урав-

нением Дубинина и Серпинского. Семейство изотерм адсорбции хлористого этила при постоянных величинах адсорбции воды во всей изученной области описывается уравнением Дубинина, Звериной и Радушкевича для углей первого структурного типа.

3. Эффективная плотность воды, адсорбированной в микропорах угля, значительно выше нормальной плотности воды при той же температуре. Переход к сорбции в области капиллярной конденсации характеризуется понижением плотности воды.

4. Совокупность обоих указанных уравнений позволяет удовлетворительно описать адсорбцию смеси паров воды и хлористого этила на активном угле при помощи параметров индивидуальных изотерм адсорбции обоих веществ и одного эмпирического параметра при адсорбции воды $a_1 \leqslant 2$ *мМ/г*.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Известия АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 957.
2. М. М. Дубинин, Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами, Доклады, прочитанные в Упсале, М., 1956.
3. М. М. Дубинин и В. В. Серпинский, Докл. АН СССР 99, 1034 (1954).
4. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии **21**, 1351 (1947).
5. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии **23**, 1129 (1949).
6. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Д. П. Тимофеев, Известия АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 670.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

Н. Н. АВГУЛЬ, А. В. КИСЕЛЕВ, И. А. ЛЫГИНА и Д. П. ПОШКУС

К РАСЧЕТУ ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ НА ГРАФИТЕ

Общая схема расчета энергии адсорбции неполярных молекул на поверхности графита дана нами в работе [1]; она основывается на учете трех членов в потенциале дисперсионных сил, на учете потенциала сил отталкивания в виде экспоненциальной функции расстояния или в виде функции минус двенадцатой степени расстояния, на суммировании энергии взаимодействия данного звена молекулы адсорбата со всеми атомами углерода решетки графита, на суммировании энергии взаимодействия всех звеньев молекулы адсорбата и на нахождении предэкспоненциальной или предстепенной константы отталкивания из условия равновесия молекулы адсорбата у поверхности адсорбента. Расчет энергии адсорбции Φ_i звена i молекулы адсорбата производился по формулам [1]:

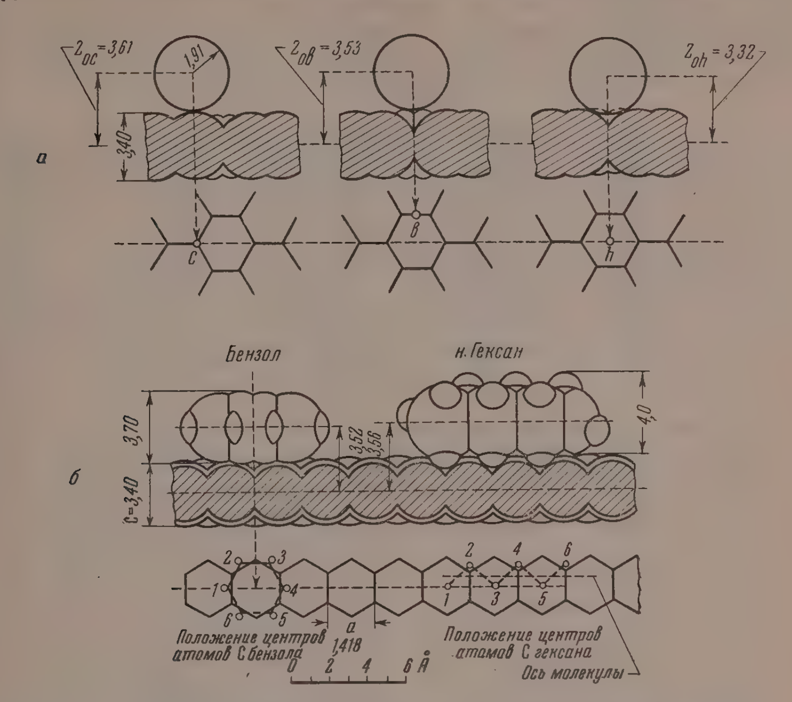
$$\Phi_i' = -C_{i1}\sum_j r_{ij}^{-6} - C_{i2}\sum_j r_{ij}^{-8} - C_{i3}\sum_j r_{ij}^{-10} + B_i'\sum_j e^{-r_{ij}/\rho} \quad (1)$$

$$\Phi_i'' = -C_{i1}\sum_j r_{ij}^{-6} - C_{i2}\sum_j r_{ij}^{-8} - C_{i3}\sum_j r_{ij}^{-10} + B_i''\sum_j r_{ij}^{-12}, \quad (2)$$

где r_{ij} — расстояние между центром звена i молекулы адсорбата и центром атома j адсорбента; C_{i1}, C_{i2} и C_{i3} — константы дисперсионного взаимодействия; B_i' и B_i'' — предэкспоненциальная и предстепенная константы отталкивания и ρ — экспоненциальная константа отталкивания. Этот расчет распадается на две части: геометрическую и силовую. Геометрическая часть представляет расчет сумм расстояний от центра адсорбируемого звена i до всех атомов j решетки адсорбента для разных расстояний от его поверхности. Для этого необходимо знать лишь константы решетки адсорбента. В силовой части расчета определяются константы, характеризующие взаимодействие данных двух веществ — адсорбата и адсорбента. В настоящей работе даются подробности этих расчетов.

Геометрическая часть расчета. Нами был проведен расчет сумм r_{ij} для n, равного 6; 8; 10 и 12 для различных расстояний центра адсорбируемого звена от базисной плоскости графита z, равных 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 a, где a — расстояние между ближайшими атомами углерода в базисной плоскости. Расчет проводился для выделенных Баррером [2] трех различных положений центра адсорбируемой молекулы или ее звена над решеткой графита: над атомом углерода (положение c), над серединой расстояния между двумя ближайшими атомами углерода (положение b) и над центром шестиугольника углеродных атомов (положение h). Схематически расположение молекулы аргона над решеткой графита в этих трех положениях показано в верхней части фиг. 1. Вычисленные суммы выражены через константу a. При учете атомов углерода второго слоя графита в расчет введено отношение межплоскостного расстояния в решетке графита c к a, принятое равным 2,394, исходя из $a = 1,418$ Å и $c = 3,395$ Å. Некоторое изменение этого отношения в случае возможного

уточнения значений a и c * мало повлияет на результат расчета сумм, так как даже в наиболее удаленном положении от первой плоскости (3,5 a) вклад атомов второй плоскости в величину $\sum r_{ij}^{-6}$ составлял менее 10%.



Фиг. 1. *а* — схематическое изображение атома аргона на графите в трех различных положениях (c, b и h), *б* — схематическое изображение возможного расположения молекул бензола и н.гексана на графите. Разрез и план

Непосредственному суммированию подвергались величины r_{ij}^{-6}, r_{ij}^{-8}, r_{ij}^{-10} и r_{ij}^{-12} для атомов углерода j, лежащих на расстояниях от центра i адсорбата, меньших $r_1 = 10$ Å ($r_1 = 7{,}052\ a$). Учет остальных атомов углерода графита производился интегрированием. В табл. 1 приведены результаты суммирования для положений c, b и h при разных значениях z.

Для членов с r_{ij}^{-6}, r_{ij}^{-8} и r_{ij}^{-10} вклад остальных атомов углерода решетки графита, расположенных дальше $r_1 = 10$ Å, учитывался интегрированием по остальному объему графита по формулам:

$$\int_{(1)} = 2\pi\nu\left(\frac{1}{3r_1^3} - \frac{z}{4r_1^4}\right); \quad (3)$$

$$\int_{(2)} = 2\pi\nu\left(\frac{1}{5r_1^5} - \frac{z}{6r_1^6}\right); \quad (4)$$

$$\int_{(3)} = 2\pi\nu\left(\frac{1}{7r_1^7} - \frac{z}{8r_1^8}\right), \quad (5)$$

* Расстояние внешней базисной плоскости от следующей возможно на несколько процентов больше, чем расстояние внутри решетки [3]. См. об этом также в работах [4—6].

Таблица 1

Результаты вычисления степенных сумм для графита

Положение	z/a	Учтенное число атомов углерода графита	$10^6 \cdot a^6 \sum^{r_1} r_{ij}^{-6}$	$10^6 \cdot a^8 \sum^{r_1} r_{ij}^{-8}$	$10^6 \cdot a^{10} \sum^{r_1} r_{ij}^{-10}$	$10^6 \cdot a^{12} \sum^{r_1} r_{ij}^{-12}$
c	2,0	191	78 330	12 930	2 457	504,2
	2,5	169	32 130	3 359	401,2	51,62
	3,0	157	15 450	1 128	93,00	8,243
	3,5	127	8 077	444	27,07	1,762
b	2,0	193	78 240	12 840	2 422	491,6
	2,5	167	32 100	3 356	400,1	51,33
	3,0	153	15 419	1 126	92,90	8,232
	3,5	123	8 046	444,0	27,06	1,761
h	2,0	187	76 900	12 150	2 195	414,5
	2,5	169	32 030	3 325	391,2	49,12
	3,0	142	15 320	1 123	92,45	8,148
	3,5	133	8 134	445,6	27,07	1,757

где ν — среднее число атомов углерода в 1 $см^3$ графита, причем во всех случаях $r_1 = 10$ Å. Для $\sum r_{ij}^{-12}$ влияние атомов, расположенных дальше $r_1 = 10$Å, составляет ничтожную величину, поэтому оно не учитывалось. Результаты расчета интегралов приведены в табл. 2. Для удобства дальнейшего расчета они также выражены через константу a. Сравнение с табл. 1 показывает, что величины интегралов для разных z составляют от величин соответствующих сумм для r_{ij}^{-6} от 2 до 15%, для r_{ij}^{-8} — от 0,15 до 3% и для r_{ij}^{-10} — от 0,01 до 0,7%.

Таблица 2

Величины интегралов $\int_{(1)}$, $\int_{(2)}$ и $\int_{(3)}$

z/a	$10^6 \cdot a^6 \int_{(1)}$	$10^6 \cdot a^8 \int_{(2)}$	$10^6 \cdot a^{10} \int_{(3)}$
2,0	1525	17,8	0,25
2,5	1414	16,5	0,23
3,0	1316	15,1	0,21
3,5	1237	13,7	0,19

Расчет $\sum r_{ij}^{-6}$ и $\sum r_{ij}^{-12}$ для положений c и h над решеткой графита был проведен также в работе Гирифалко и Лэд [6]. В табл. 3 полученные нами результаты сопоставлены с результатами этой работы.

Из табл. 3 видно, что для r^{-6} наши расчеты дают значения на 0,5 — 2% меньшие, чем расчет Гирифалко и Лэд [6], так как в [6] сум-

Таблица 3

Сопоставление результатов наших расчетов с результатами Гирифалко и Лэд [6]

Положение	z/a	$10^6 \cdot a^6 \left(\sum^{r_1} r_{ij}^{-6} + \int_{(1)}\right)$ (наш расчет)	$10^6 \cdot a^6 \sum r_{ij}^{-6}$ (Гирифалко и Лэд)	$10^6 \cdot a^{12} \sum^{r_1} r_{ij}^{-12}$ (наш расчет)	$10^6 \cdot a^{12} \sum r_{ij}^{-12}$ (Гирифалко и Лэд)
c	2,0	79 850	80 340	504,2	504,0
	2,5	33 550	33 880	51,62	51,56
	3,0	16 770	16 970	8,243	8,223
	3,5	9 315	10 090	1,762	1,755
h	2,0	78 430	78 880	414,5	414,4
	2,5	33 450	33 780	49,12	49,06
	3,0	16 640	16 960	8,148	8,128
	3,5	9 371	9 548	1,757	1,751

мирование было проведено по очень большому числу атомов, лежащих на расстоянии r_1 до 30 a (42,54 Å). Это дает несколько большие значения, чем выполненное нами суммирование по меньшему числу атомов (до $r_1 = 10$ Å) и интегрирование по остальному объему решетки*. В дальнейших наших расчетах мы принимали значения $\sum r_{ij}^{-6}$ для положения c и h, данные в работе [6], а для положения b полученные нами для значения $\sum r_{ij}^{-6} + \int\limits_{(1)}$, увеличенные на 0,5 — 2% для соответствующих значений z. Полученные нами значения $\sum r_{ij}^{-12}$ очень близки к значениям соответствующих сумм, полученным в [6], и превышают их лишь на 0,05 — 0,5%. Это небольшое превышение связано с тем, что в наших расчетах учитывались атомы углерода и во второй плоскости, в работе же [6] принимались в расчет лишь атомы первой плоскости. Сравнение полученных нами и в работе [6] результатов показывает, что вклад атомов второй плоскости в величины $\sum r_{ij}^{-12}$ весьма мал. Во всех остальных случаях мы пользовались результатами наших расчетов. Значения $\sum r_{ij}^{-8} + \int\limits_{(2)}$, $\sum r_{ij}^{-10} + \int\limits_{(3)}$ для положений c и h и значения всех сумм для положения b приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Результаты расчета $\Sigma r_{ij}^{-8} + \int\limits_{(2)}$ и $\Sigma r_{ij}^{-10} + \int\limits_{(3)}$

z/a	Положение c		Положение h	
	$10^6 \cdot a^8 \left(\Sigma r_{ij}^{-8} + \int\limits_{(2)}\right)$	$10^6 \cdot a^{10} \left(\Sigma r_{ij}^{-10} + \int\limits_{(3)}\right)$	$10^6 \cdot a^8 \left(\Sigma r_{ij}^{-8} + \int\limits_{(2)}\right)$	$10^6 \cdot a^{10} \left(\Sigma r_{ij}^{-10} + \int\limits_{(3)}\right)$
2,0	12 950	2 457	12 170	2 195
2,5	3 376	401,5	3 341	391,5
3,0	1 143	93,20	1 138	92,66
3,5	458,3	27,26	459,3	27,26

Таблица 5

Результаты расчета $\Sigma r_{ij}^{-6} + \int\limits_{(1)}$, $\Sigma r_{ij}^{-8} + \int\limits_{(2)}$, $\Sigma r_{ij}^{-10} + \int\limits_{(3)}$ и Σr_{ij}^{-12} для положения b

z/a	$10^6 \cdot a^6 \left(\Sigma r_{ij}^{-6} + \int\limits_{(1)}\right)$	$10^6 \cdot a^8 \left(\Sigma r_{ij}^{-8} + \int\limits_{(2)}\right)$	$10^6 \cdot a^{10} \left(\Sigma r_{ij}^{-10} + \int\limits_{(3)}\right)$	$10^6 \cdot a^{12} \Sigma r_{ij}^{-12}$
2,0	79 770	12 860	2 423	491,6
2,5	33 520	3 372	400,3	51,33
3,0	16 730	1 141	93,11	8,232
3,5	9 283	457,7	27,25	1,761

При расчете энергии отталкивания при экспоненциальной зависимости от расстояний r_{ij} константа ρ входит под знак суммы, поэтому провести чисто геометрический расчет, не вводя константы ρ, нельзя, и для каждого ρ надо проводить суммирование отдельно. В работе [1] для адсорбции на графите благородных газов и углеводородов мы ввели $\rho = 0,28$ Å. Величины $\sum e^{-r_{ij}/0,28}$ уменьшаются с расстоянием еще быстрее,

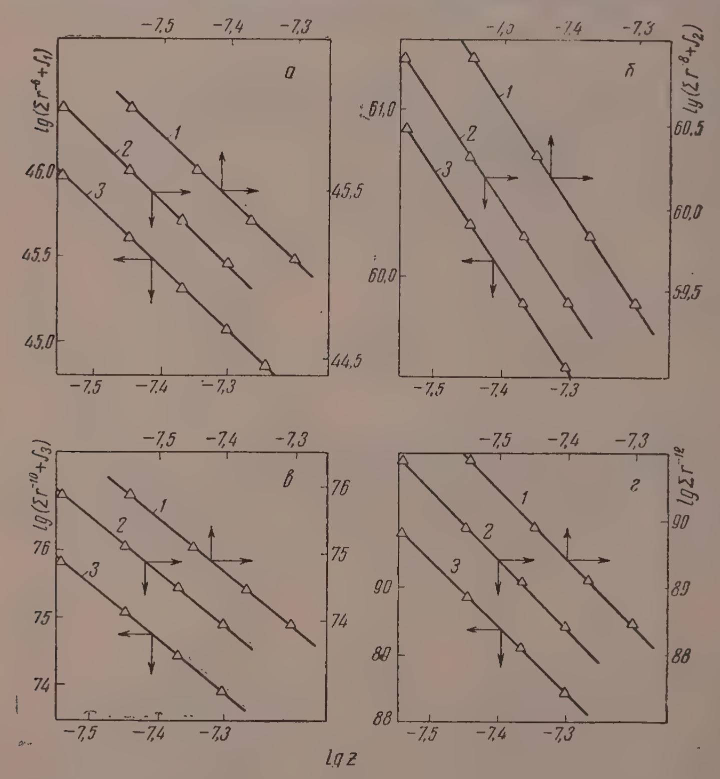
* В работе [6] в положении c при одном значении $z/a = 3,5$ приводится значение $10^6 \cdot a^6 \sum r_{ij}^{-9} = 10\,090$, резко отклоняющееся от результата нашего расчета $10^6 \cdot a^6 \left(\sum\limits^{r_1} r_{ij}^{-6} + \int\limits_{(1)}\right) = 9315$. По-видимому, в расчет [6] в этом частном случае вкралась ошибка.

Таблица 6

Величины $\sum e^{-r_{ij}/0,28}$

Положение	z/a	Учтенное число атомов углерода графита	$10^{5}\sum e^{-r_{ij}/0,28}$	Положение	z/a	Учтенное число атомов углерода графита	$10^{5}\sum e^{-r_{ij}/0,28}$	Положение	z/a	Учтенное число атомов углерода графита	$10^{5}\sum e^{-r_{ij}/0,28}$
c	2,0	31	88,39	b	1,94	34	116,3	h	1,73	36	250,9
	2,5	31	8,258		2,45	34	10,59		2,29	36	20,64
	3,0	40	0,7818		2,96	38	0,9571		2,83	42	1,722
	3,5	40	0,07263		3,46	38	0,08838		3,35	42	0,1412

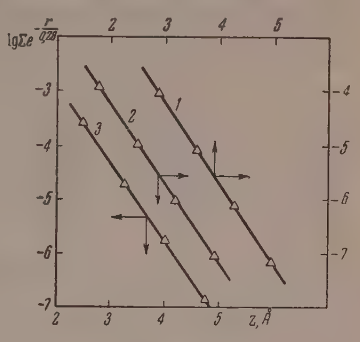
чем величины $\sum r_{ij}^{-12}$, поэтому суммирование проводилось по меньшему числу атомов, до тех пор пока величины $e^{-r_{ij}/0,28}$ уменьшались на четыре порядка по сравнению с соответствующей величиной для ближайшего атома углерода решетки. Результаты расчета приведены в табл. 6.



Фиг. 2. Логарифмические графики зависимости $\Sigma r_{ij}^{-6} + \int_{(1)}$ (*a*); $\Sigma r_{ij}^{-8} + \int_{(2)}$ (*б*); $\Sigma r_{ij}^{-10} + \int_{(3)}$ (*в*); Σr_{ij}^{-12} (*г*) от расстояния центра адсорбируемого звена от поверхности графита *z* для разных положений: *c* (*1*), *b* (*2*) и *h* (*3*)

Для определения констант отталкивания B_i' (1) или B_i'' (2) надо выразить Φ_i' и Φ_i'' в функции *z*, продифференцировать по *z* и ввести в условие минимума $\frac{\partial \Phi_i}{\partial z} = 0$ при $z = z_0$ — равновесному расстоянию моле-

кулы адсорбата от наружной плоскости адсорбента. Эта задача облегчалась тем, что зависимости от z сумм степенных функций r_{ij}^{-n} оказалось возможным с достаточной точностью выразить степенными функциями z типа $p_n z^{-q_n}$, а зависимости от z сумм экспоненциальных функций $e^{-r_{ij}/0,28}$ оказалось возможным выразить экспоненциальными функциями z типа $ke^{-z/l}$. На фиг. 2 показаны логарифмические графики зависимости от z величин $\sum r_{ij}^{-6} + \int_{(1)} = p_1 z^{-q_1}$; $\sum r_{ij}^{-8} + \int_{(2)} = p_2 z^{-q_2}$; $\sum r_{ij}^{-10} + \int_{(3)} = p_3 z^{-q_3}$ и $\sum r_{ij}^{-12} = p_4 z^{-q_4}$; они выражаются практически прямыми линиями. Из этих графиков были определены константы p_1, q_1; p_2, q_2; p_3, q_3 и q_4. На фиг. 3 показаны полулогарифмические графики зависимости от z величин $\sum e^{-r_{ij}/0,28} = ke^{-z/l}$, из которых были определены константы l. Величины констант k и p_4 не вычислялись, так как эти константы входили в виде множителей в произведения kB_i' или $p_4 B_i''$, где B_i' и B_i'' — неизвестные константы. Все это позволило от уравнений (1) и (2) перейти к уравнениям, выражающим Ф в виде явной функции z:



Фиг. 3. Полулогарифмические графики зависимости $\Sigma e^{-r_{ij}/0,28}$ от расстояния центра адсорбируемого звена от поверхности графита z для разных положений c (1), b (2) и h (3)

$$\Phi_i' = -C_{i1} p_1 z^{-q_1} - C_{i2} p_2 z^{-q_2} - C_{i3} p_3 z^{-q_3} + B_i' k e^{-z/l}; \tag{6}$$

$$\Phi_i'' = C_{i1} p_1 z^{-q_1} - C_{i2} p_2 z^{-q_2} - C_{i3} p_3 z^{-q_3} + B_i'' p_4 z^{-q_4}. \tag{7}$$

Величины констант p_1, q_1; p_2, q_2; p_3, q_3, q_4 и l приведены в табл. 7.

Таблица 7

Величины констант p_1, q_1; p_2, q_2; p_3, q_3; q_4 и l для трех различных положений над базисной плоскостью графита

Положение	p_1	q_1	p_2	q_2	p_3	q_3	q_4	l
c	$10^{17,0700}$	3,832	$10^{15,7393}$	5,983	$10^{15,0070}$	8,064	10,138	0,2994
b	$10^{17,2893}$	3,802	$10^{16,7257}$	5,850	$10^{16,8959}$	7,809	9,769	0,3069
h	$10^{16,9461}$	3,848	$10^{15,8208}$	5,972	$10^{15,2293}$	8,034	10,082	0,3016

При использовании этих величин констант мы получаем произведения $p_1 z^{-q_1}$ в $см^{-6}$, $p_2 z^{-q_2}$ в $см^{-8}$, $p_3 z^{-q_3}$ в $см^{-10}$ и $p_4 z^{-q_4}$ в $см^{-12}$ в соответствии с размерностями замененных этими произведениями величин Σr_{ij}^{-6}, Σr_{ij}^{-8}, Σr_{ij}^{-10} и Σr_{ij}^{-12} в (1) и (2). Величина l выражена в ангстремах.

Расчет констант взаимодействия. Переходим к другой стороне расчета — к расчету констант, характеризующих взаимодействие данных адсорбционных центров с атомами углерода графита. В расчетные формулы для C_{i1}, C_{i2} и C_{i3} [7,1] входят величины поляризуемости α и диамагнитной восприимчивости χ взаимодействующих центров. При выборе соответствующих величин для графита мы воспользовались величинами

Таблица 8

Величины α_i, χ_i, C_{i1}, C_{i2}, C_{i3} и r_e для адсорбции различных веществ на графите

Адсорбат	$\alpha_i \cdot 10^{24}$ в $см^3$	$-\chi_i \cdot 10^{30}$ в $см^3$	$C_{i1} \cdot 10^{45}$ в $\frac{ккал}{моль} \cdot см^6$	$C_{i2} \cdot 10^{60}$ в $\frac{ккал}{моль} \cdot см^8$	$C_{i3} \cdot 10^{76}$ в $\frac{ккал}{моль} \cdot см^{10}$	r_e, Å
Ne	0,398	11,95	0,214	0,026	0,04	3,29
Ar	1,63	32,2	0,77	0,104	0,17	3,61
Kr	2,48	46,5	1,15	0,157	0,31	3,71
N_2	1,76	19,9	0,65	0,108	0,22	3,45
$-CH_3$	2,26	23,8	0,81	0,139	0,29	3,70
$>CH_2$	1,83	18,9	0,65	0,113	0,24	3,70
$\geq CH$	1,40	15,6	0,52	0,086	0,18	3,70
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	0,96	12,3	0,38	0,059	0,12	3,70
n-C_4H_{10}	8,12	85,2	2,89	0,501	1,05	3,70
n-C_5H_{12}	9,95	104,1	3,54	0,614	1,29	3,70
n-C_6H_{14}	11,78	123,0	4,19	0,726	1,53	3,70
n-C_7H_{16}	13,61	141,9	4,84	0,840	1,77	3,70
n-C_8H_{18}	15,44	160,8	5,49	0,952	2,01	3,70
C_6H_6	10,32	92,0	3,37	0,56	1,47	3,55
Циклопентан	9,15	94,5	3,25	0,56	1,20	3,70
Бутен-1	7,8	68,0	2,51	0,45	0,90	3,70

для отдельных атомов углерода, примененными в [2]: $\alpha = 0{,}937 \cdot 10^{-24}$ $см^3$; $\chi = 10{,}54 \cdot 10^{-30}$ $см^3$. Для адсорбатов были применены величины средней поляризуемости и диамагнитной восприимчивости. Величины α_i и χ_i, а также рассчитанные на их основании константы C_{i1}, C_{i2} и C_{i3} для благородных газов, азота, углеводородов неразветвленного строения и звеньев молекул углеводородов приведены в табл. 8. Как отмечено выше, рассчитать константы B_i' и B_i'' независимым путем еще нельзя. Поэтому они определялись из условия равновесия [1]. Константы z_0 определялись через соответствующее равновесное расстояние r_e, равное сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода решетки графита ($c/2 = 1.70$ Å) и адсорбируемой молекулы или ее звена i. Принятые в расчете величины r_e приведены в табл. 8*.

В энергии дисперсионного притяжения Φ_D основную роль играет первый член Φ_{1D}; второй и третий члены Φ_{2D} и Φ_{3D} дают значительно меньший вклад. Для примера в табл. 9 приведены значения отдельных членов энергии дисперсионного притяжения, суммарной энергии дисперсионного притяжения Φ_D и энергии отталкивания Φ_R, а также соответствующие величины, выраженные в процентах от общей энергии дисперсионного притяжения для аргона и н. гексана (энергия отталкивания Φ_R вычислена здесь по экспоненциальному закону).

Из табл. 9 видно, что Φ_{2D} и Φ_{3D} составляет от общей энергии притяжения Φ_D не более 6—8,3% и 0,6—1,1% соответственно. Таким образом, энергия сил отталкивания не компенсируется энергией диполь — квадрупольных и квадруполь — квадрупольных дисперсионных сил притяжения, как это часто принималось ранее.

---

* При одном и том же r_e, z_0 различно для различных положений над решеткой графита. Для положения c, $z_{oc} = r_e$, для положения b $z_{ob} = \sqrt{r_e^2 - 0{,}25\,a^2}$ и для положения h $z_{oh} = \sqrt{r_e^2 - a^2}$.

Таблица 9

Вклад различных видов взаимодействий в энергию адсорбции на графите

Адсорбат	Положение	$-\Phi_{1D}$		$-\Phi_{2D}$		$-\Phi_{3D}$		$-\Phi_D$		Φ_R	
		в $\frac{ккал}{моль}$	в % к Φ_D	в $\frac{ккал}{моль}$	в % к Φ_D	в $\frac{ккал}{моль}$	в % к Φ_D	в $\frac{ккал}{моль}$	в % к Φ_D	в $\frac{ккал}{моль}$	в % к Φ_D
Ar	*c*	2,99	93,4	0,19	6,0	0,02	0,6	3,21	100	1,06	33
	b	3,19	93,0	0,22	6,4	0,02	0,6	3,43	100	1,17	34
	h	4,10	92,3	0,31	7,0	0,03	0,7	4,44	100	1,62	37
n-C_6H_{14}	*c*	14,82	92,0	1,16	7,2	0,13	0,8	16,11	100	5,24	33
	b	15,76	91,6	1,29	7,5	0,15	0,9	17,20	100	5,80	34
	h	20,03	90,6	1,84	8,3	0,24	1,1	22,11	100	7,80	35

Результаты расчетов энергии адсорбции. Результаты расчета Φ' для положений *c*, *b* и *h* и средних значений $\overline{\Phi''}$ были приведены нами ранее [1]. Поэтому здесь мы приводим лишь результаты расчета Φ'' для этих положений (табл. 10).

Таблица 10

Результаты расчета Φ'' (в *ккал/моль*) для разных положений над решеткой графита (значения Φ' даны в [1])

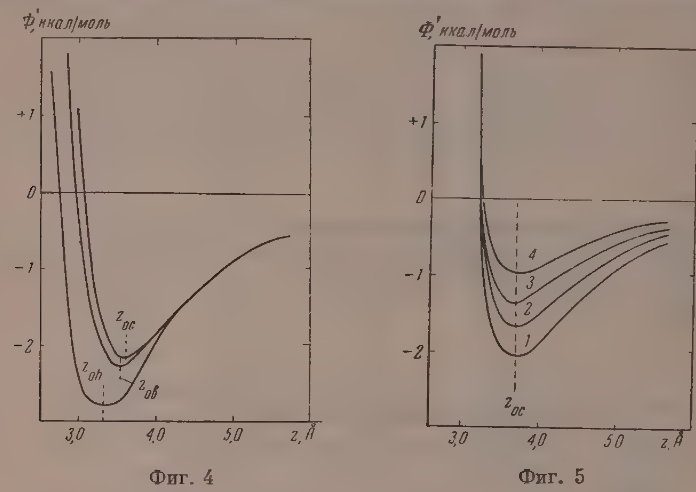
Адсорбат	$-\Phi''_c$	$-\Phi''_b$	$-\Phi''_h$	$-\overline{\Phi''}$
Ne	0,77	0,84	1,11	0,91
Ar	1,95	2,07	2,64	2,22
Kr	2,59	2,78	3,47	2,95
N_2	1,98	2,13	2,78	2,30
$—CH_3$	1,88	1,99	2,41	2,08
$>CH_2$	1,51	1,62	2,02	1,72
n-C_4H_{10}	6,71	7,09	8,97	7,59
n-C_5H_{12}	8,22	8,70	10,99	9,30
n-C_6H_{14}	9,75	10,31	13,03	11,03
n-C_7H_{16}	11,23	11,89	15,03	12,72
n-C_8H_{18}	12,74	13,48	17,05	14,43
C_6H_6	9,18	9,81	12,64	10,54
Циклопентан	7,55	8,10	10,10	8,58
Бутен-1	5,85	6,15	7,80	6,60

На фиг. 4 показаны потенциальные кривые для адсорбции аргона в различных положениях относительно решетки графита (см. фиг. 1, *а*), вычисленные по формуле (6) при подстановке данных в табл. 7 и 8 значений геометрических и силовых констант и констант B', вычисленных из условия равновесия. В соответствии с фиг. 1, *а* в положении *h* атом аргона соприкасается с наибольшим числом атомов углерода решетки графита и этому соответствует наиболее глубокое положение минимума потенциальной кривой.

На фиг. 1, *б* показано расположение на поверхности графита молекул бензола и н. гексана. Атомы углерода и водорода плоской молекулы бензола, в отличие от атомов аргона, не могут попадать в углубления в центре шестиугольников из атомов графита. Атомы же водорода молекулы н. гексана могут занимать более выгодные положения над центрами этих шестиугольников. В соответствии с этим для бензола целесообразно вычислить энергию только для менее выгодных положений *c* и *b*, а для алканов для всех трех положений *c*, *b* и *h*. На фиг. 5 показаны

потенциальные кривые для звеньев молекул алифатических углеводородов для положения c при одинаковых значениях $z_{0c} = 3{,}70$ Å *.

При расчете энергии адсорбции изомерных алканов принималась такая ориентация их молекул, при которой на поверхности находится наибольшее число звеньев этих молекул. Остальные звенья более удалены в соответствии с конфигурацией их молекул. Поэтому равновесное



Фиг. 4 Фиг. 5

Фиг. 4. Потенциальные кривые для адсорбции аргона в различных положениях относительно решетки графита

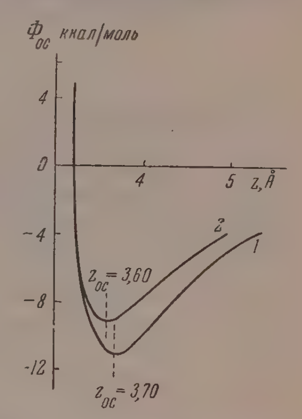
Фиг. 5. Потенциальные кривые для адсорбции звеньев углеводородов: CH_3 (*1*), CH_2 (*2*), CH(*3*) и C (*4*) на графите для положения над атомом углерода решетки графита

расстояние для таких молекул заранее неизвестно. Если одно из звеньев молекулы изоалкана находится на расстоянии z то поверхности, то остальные звенья находятся на расстоянии $z + z'$, где z' — проекция на ось z расстояний между звеном, находящимся на расстоянии z, и соответствующим другим звеном молекулы. Величины z' для каждого звена определяются ориентацией молекулы и межатомными расстояниями в ней, которые хорошо известны. Далее для ряда значений z ближайших к поверхности звеньев и соответствующих значений $z + z'$ более удаленных звеньев, из потенциальных кривых для этих звеньев (фиг. 5) находились соответствующие значения Φ_i и складывались. Это давало энергию адсорбции всей молекулы Φ при данном z. Строя зависимость Φ от z, мы получали потенциальную кривую для всей молекулы в целом. В случае неогексана, например, молекула ориентировалась так, что на расстоянии z находились две группы CH_3 и одна группа CH_2. Расстояние для следующих двух более удаленных звеньев C и CH_3 составляет $z + 0{,}50$ Å, а расстояние наиболее удаленной группы CH_3 составляет $z + 2{,}00$ Å. Потенциальные кривые для молекул н. гексана и неогексана показаны также на фиг. 6. Величина z_0, представляющая расстояние ближайших звеньев молекулы неогексана от поверхности графита в равновесном состоянии, т. е. в минимуме потенциальной кривой, составляет 3,60 Å. Таким образом, минимум потенциальной кривой для неогексана

* При расчете энергии адсорбции углеводородов мы подразделяли их молекулы лишь на такие отдельные звенья, в которых центром является атом углерода, т. е. на группы CH_3, CH_2, CH и C. Мюллер [8] показал, что подразделение на отдельные атомы C и H приводит к близким результатам.

лежит при значении z_0, меньшем соответствующего значения для н. гексана (z_0 = 3,70 Å) в соответствии с тем, что при 3,70 Å силы притяжения более удаленных частей молекулы неогексана еще не компенсируются силами отталкивания.

По такой же аддитивной схеме рассчитывались энергии адсорбции остальных разветвленных молекул. В случае 3-метилгексана более удаленная группа CH_3 находится на расстоянии z + 1,20 Å. В случае 2,2,4-триметилпентана три группы CH_3 и одна группа CH_2 находятся на расстоянии z; звено CH и C — на расстоянии z + 0,50 Å; одна группа CH_3 — на расстоянии z + 1,70 Å и наиболее удаленная группа CH_3 — на расстоянии z + 2,00 Å. Положение группы CH_3 в метилциклопентане такое же, как и более удаленной группы CH_3



Фиг. 6. Потенциальные кривые для адсорбции н. гексана (*1*) и неогексана (*2*) для положения над атомами углерода решетки графита

в 3-метилгексане. Для адсорбции 3-метилгексана, 2,2,4-триметилпентана и метилциклопентана величины z_{oc} составляют соответственно 3,67, 3,67 и 3,65 Å *. Энергия адсорбции толуола рассчитывалась приближенно как сумма энергий адсорбции бензола и группы CH_2 н. алкана. Результаты расчета энергии адсорбции Φ'' изоалканов, метилциклопентана и толуола на графите приведены в табл. 11 (соответствующие величины Φ' были приведены в [1]).

Таблица 11

Результаты расчета энергии адсорбции Φ'' изоалканов, метилциклопентана и толуола в *ккал/моль*

Адсорбат	$-\Phi''_c$	$-\Phi''_b$	$-\Phi''_h$	$-\overline{\Phi}''$
2,2-Диметилбутан	8,3	8,8	10,8	9,3
3-Метилгексан	10,6	11,2	13,9	11,9
2,2,4-Триметилпентан	10,1	10,7	13,3	11,3
Метилциклопентан	8,3	8,8	10,9	9,3
Толуол	10,7	11,4	14,7	12,3

ВЫВОДЫ

Приведены подробности сделанного ранее теоретического расчета энергии адсорбции простых и сложных неполярных молекул на графите. Для разных расстояний молекулы адсорбата от наружной базисной плоскости графита вычислены степенные суммы типа Σr_{ij}^{-n} при $n = 6$; 8; 10 и 12 и экспоненциальные суммы типа $\Sigma e^{-r_{ij}/\rho}$, при $\rho = 0,28$ Å. По приближенным квантово-механическим формулам произведено вычисление констант трех членов энергии дисперсионного притяжения

* Расчет для сложных молекул изоалканов в дальнейшем должен быть уточнен в связи с возможным расположением звеньев в более выгодных положениях благодаря вращению (тормозящемуся малыми барьерами).

и вычисление констант отталкивания из условий равновесия. Потенциальные кривые и равновесные энергии адсорбции сложных молекул вычислены на основании аддитивной схемы.

Институт физической химии
Академии наук СССР и
Химический факультет Московского
государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1314.
2. R. Barrer, Proc. Royal Soc. A161, 476 (1937).
3. A. D. Crowell, J. Chem. Phys. 22, 1397 (1954).
4. J. E. Lennard-Jones, B. N. Dent, Trans. Faraday Soc. 24, 92 (1928).
5. V. Vand, J. H. De Boer, Proc. Konink, Nederlandsche Akad. van Wettenschappen 50, 991 (1947).
6. L. A. Girifalco, R. A. Lad, J. Chem. Phys. 25, 693 (1956).
7. А. В. Киселев и Д. П. Пошкус, Ж. физ. химии 32, 2824 (1958).
8. A. Müller, Proc. Royal Soc. A154, 624 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 7

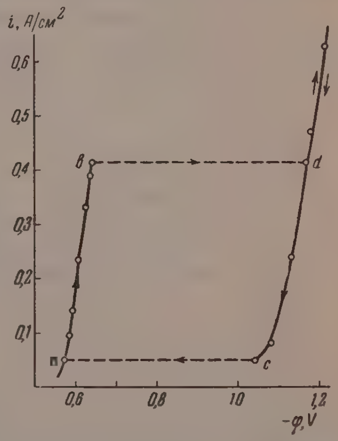
А. Т. ВАГРАМЯН и Д. Н. УСАЧЕВ

ТРИ АНОМАЛИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ХРОМА

Электроосаждение хрома является одним из сложных процессов электрохимии. Выяснению механизма этого процесса посвящено много работ. Работами последних лет благодаря применению новых методов исследования наметился значительный прогресс в решении этого сложного вопроса.

Основным методом исследования механизма электродных процессов является установление характера зависимости величины поляризации от плотности тока, определяемой потенциостатически или при постоянной плотности тока. Применение этого метода для изучения восстановления хромовой кислоты выявило ряд аномалий. В результате изучения поляризации при строго постоянной силе тока в цепи в растворе следующего состава: 250 *г/л* CrO_3 и 5 *г/л* H_2SO_4, получается кривая, приведенная на фиг. 1. Как видно из фиг. 1, прямой и обратный ход кривой не совпадают, и имеет место так называемая петля гистерезиса. Анализ продуктов реакции показывает, что в области потенциалов *ab* (фиг. 1) на катоде происходит восстановление $Cr^{VI} — Cr^{3+}$, а в области потенциалов Cd на электроде одновременно протекают следующие реакции

$$Cr^{VI} — Cr; \quad Cr^{VI} — Cr^{+}; \quad 2H^{+} — H_2.$$



Фиг. 1. Зависимость величины плотности тока от поляризации катода, полученная при постоянной силе тока в цепи

На основании формы поляризационной кривой, приведенной на фиг. 1, можно было полагать, что значение тока, соответствующее участку *bd*, является предельным. Если считать, что этот ток является предельным и обозначить ток, идущий на реакции $Cr^{VI} — Cr^{3+}$; $C^{VI} — Cr$; $2H^{+} — H_2$, соответственно через i_1; i_2; i_3, то на основании законов совместного разряда ионов следует, что в общем случае, когда суммарный ток превышает предельный, он будет равен:

$$I = \bar{I}_1^{\text{пред}} + I_2 + \ldots + \bar{I}_n.$$

Принимая, например, что в нашем случае суммарный ток немного превышает предельный ток реакции $Cr^{VI} — Cr^{3+}$, то i_1 должен был бы быть много больше, чем ток, идущий на восстановление Cr^{VI} до Cr и на выделение водорода: $i_1 \gg i_2 + i_3$. Однако экспериментальные результаты показывают обратное соотношение: $i_1 \ll i_2 + i_3$. Так, при $i = 0{,}5\ A/см^2$; $i_1 = 0{,}09\ A/см^2$; $i_2 = 0{,}22\ A/см^2$; $i_3 = 0{,}19\ A/см^2$. Иначе говоря, реакция $Cr^{VI} — Cr^{3+}$, протекающая с большой скоростью при низких потенциалах

(до $\sim 0{,}7$ V относительно насыщенного каломельного электрода), резко затормаживается при более высоких потенциалах.

Потенциал восстановления $Cr^{VI} - Cr^{3+}$ по термодинамическим данным равняется $+ 1{,}3$ V, а реакция восстановления $Cr^{VI} - Cr$ протекает на электроде при значительно более отрицательных потенциалах. Несмотря на это, при высоких потенциалах (участок *cd*) скорость реакции $Cr^{VI} - Cr$ намного больше, чем $Cr^{VI} - Cr^{3+}$. Эта аномалия показывает, что при потенциалах выше 1,0 V энергетические условия на границе фаз резко изменились, и реакция, протекающая с минимальной энергией активации в области потенциалов *ab*, при потенциалах *cd* требует большой затраты энергии. Наоборот, реакция $Cr^{VI} - Cr$, протекающая со значительной энергией активации, при этих потенциалах идет с большей скоростью, чем реакция $Cr^{VI} - Cr^{3+}$.

Изучение поляризации при электроосаждении хрома потенциостатическим способом показало [1], что форма получающейся в этом случае поляризационной кривой существенно отличается от кривой, полученной при постоянной силе тока. Кривая получается без скачков и прямой и обратный ход ее совпадают (фиг. 2, кривая *2*). Из этой кривой видно, что в области потенциалов 0,65—1,0 V наблюдается аномальное явление, а именно: с увеличением потенциала катода поляризующий ток не только не увеличивается, как это обычно имеет место, а падает.

Такие аномальные явления, наблюдаемые иногда при полярографическом изучении механизма некоторых реакций, обычно объясняются перезарядкой поверхности электрода. Необходимо отметить, что при катодной поляризации некоторых металлов в хромовой кислоте при более положительных потенциалах также наблюдается переход силы тока через максимум [2], связанный с перезарядкой поверхности электрода [3]. Однако в последнем случае изменение тока с потенциалом много меньше, чем в рассматриваемом случае. Снижение тока с повышением поляризации катода (фиг. 2, участок *bc*) нельзя объяснить перезарядкой поверхности электрода, так как при снятии кривых поляризации на разных металлах спады тока должны были бы наблюдаться в разных областях потенциала в связи с разными значениями нулевого заряда поверхности. Экспериментальные результаты показывают, что независимо от значения нулевого заряда область аномального хода кривой наблюдается при одних и тех же значениях потенциала. Поэтому указанная аномалия не связана с перезарядкой поверхности электрода.

Изучение природы поляризации при электровосстановлении хромовой кислоты также выявило интересную особенность этого процесса. Если предполагать, что скорость восстановления $Cr^{IV} - Cr^{3+}$ зависит от скорости подачи восстанавливающегося вещества к электроду, то, применяя уравнение концентрационной поляризации, можно написать:

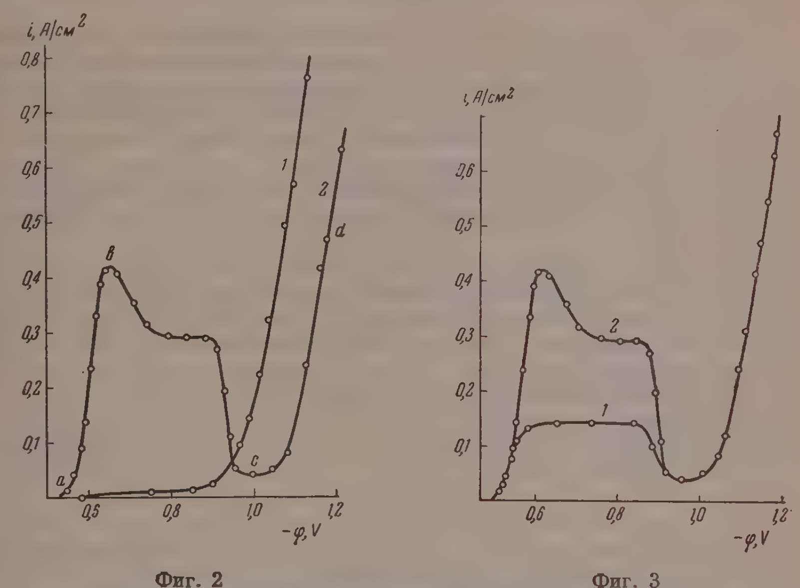
$$\frac{c_x}{c_p} = e^{\frac{-\eta nF}{RT}},$$

где c_p — исходная концентрация электролита; c_x — концентрация в прикатодном слое; η — величина поляризации. Из уравнения видно, что с увеличением поляризации электрода должно резко снижаться соотношение $\frac{c_x}{c_p}$. Очевидно, что для выравнивания концентрации и устранения концентрационной поляризации можно применять перемешивание электролита. При этом эффект, вызываемый перемешиванием, будет тем больше, чем больше поляризация электрода.

Однако при электровосстановлении хромовой кислоты наблюдается аномальное явление (фиг. 3): перемешивание резко снижает катодную поляризацию при потенциалах

до 0,9 V и не оказывает влияния при потенциалах выше 1 V.

Изложенные аномалии можно объяснить, предполагая, что при потенциалах выше 0,65 V на поверхности электрода образуется пленка, резко изменяющая энергетические условия в прикатодном слое. Действительно, осциллографическим изучением изменения силы тока во



Фиг. 2 **Фиг. 3**

Фиг. 2. Зависимость величины плотности тока от поляризации катода, полученная потенциостатическим методом:

1 — в отсутствие H_2SO_4; 2 — в присутствии 5 г/л H_2SO_4

Фиг. 3. Влияние перемешивания электролита на форму поляризационной кривой:

1 — без перемешивания; 2 — с перемешиванием

времени [4] показано отсутствие пленки на поверхности электрода в области потенциалов до 0,65 V и наличие пленки при повышении поляризации выше 1 V. Отсутствие пленки при низких потенциалах и наличие пленки при потенциалах выше 1,0 V объясняет столь различные скорости реакции Cr^{VI}— Cr^{3+} при низких и высоких потенциалах.

В области потенциалов 0,5—0,9 V скорость процесса восстановления хромовой кислоты зависит от скорости подачи вещества к электроду, поэтому перемешивание сильно ускоряет электродный процесс. Наблюдаемый спад тока выше потенциала 0,65 V является следствием образования пленки на поверхности электрода, наличие которой служит причиной того, что реакция Cr^{VI}— Cr^{3+} испытывает значительное торможение, и перемешивание электролита перестает влиять на скорость электродного процесса, так как в этих условиях скорость этого процесса определяется скоростью проникновения разряжающихся ионов через пленку. Кажется также естественным, что сопротивление, оказываемое пленкой для различных реакций, будет разным.

В заключение следует отметить, что при электролитическом осаждении хрома перечисленные выше аномалии наблюдаются только при восстановлении хромовой кислоты с добавкой серной кислоты или других анионов (см. фиг. 2). Наличие этих аномалий хорошо согласуется с представлением об образовании пленки на поверхности электрода. Но этот факт

находится в противоречии с общепринятым мнением о роли серной кислоты, согласно которому серная кислота способствует не образованию пленки, а ее разрушению. Поэтому следует считать ошибочным мнение, что серная кислота разрушает пленку.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены три аномалии при электровосстановлении хромовой кислоты в присутствии серной кислоты: а) электровосстановление шестивалентного хрома до трехвалентного состояния протекает с большой скоростью при низких потенциалах и резко затормаживается при более высоких потенциалах; б) перемешивание электролита резко снижает катодную поляризацию при низких потенциалах и не оказывает влияния при высоких потенциалах; в) с увеличением потенциала электрода в определенном интервале потенциалов поляризующий ток не увеличивается, а падает.

2. Высказано предположение, что аномалии, наблюдаемые при электроосаждении хрома, связаны с возникновением пленки на поверхности электрода. Поскольку возникновение пленки наблюдается только в присутствии серной кислоты, то это указывает на то, что серная кислота способствует не разрушению, как это обычно считается, а образованию пленки в области потенциалов электроосаждения хрома.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
30.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев, Докл. АН СССР 98, 650 (1954).
2. E. Müller, Z. Elektrochem. 38, 205 (1932).
3. А. И. Левин, А. И. Фаличева, Е. А. Укше и Н. С. Брылина, Докл. АН СССР 95, 105 (1954); А. В. Памфилов и А. И. Лопушанская, Укр. хим. ж. 22, 578 (1956).
4. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, Г. И. Чернова, Сб. «Теория и практика электролитического хромирования», Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 8.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

К. Е. КРУГЛЯКОВА и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СОСУДА РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСЬЮ $C_3H_8 + O_2$ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРА

В нашем предыдущем сообщении [1] было показано, что кинетика реакции окисления пропана сильно зависит от состояния поверхности реакционного сосуда и в случае применения насадки — от степени ее развития. Знесение насадки в реакционный сосуд способствует исчезновению перекисей в продуктах реакции. Уменьшение диаметра шариковой насадки способствует ускорению процесса в начальный период его протекания, которое, однако, сопровождается уменьшением выхода карбонильных соединений.

Сергеев и Штерн [2], Калиненко и Воеводский [3] описали явление светового последействия в реакции фотохимического окисления пропана в присутствии брома. Это явление заключалось в том, что реакция окисления протекала на значительную глубину после прекращения освещения, хотя сама темновая реакция в этих условиях не шла. Авторы объясняли это явление существованием элементарного процесса разветвления цепи с участием поверхности реакционного сосуда. По их мнению, на поверхности адсорбируются промежуточные вещества, которые, затем реагируя с радикалами из объема, дают разветвления цепи. Насыщение поверхности такими молекулами сопровождается ускорением процесса. После окончания «формирования» поверхности устанавливается постоянная скорость до тех пор, пока не начнет сказываться израсходование исходных веществ. Нестимулированный процесс в свежей смеси, впущенной в сосуд, из которого откачана реагирующая смесь от предыдущего опыта, не развивается. В последнее время Семенов [4] связывает различные случаи «последействия», в которых участвуют твердые поверхности, с участием в развитии реакции радикалов поверхности.

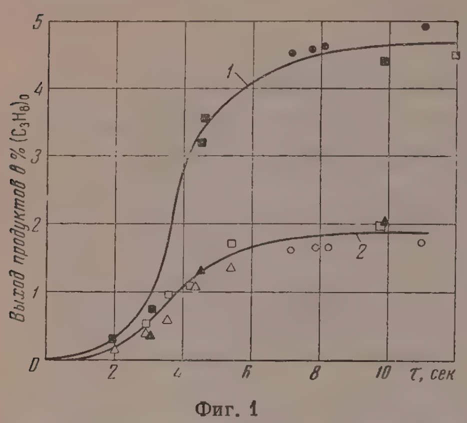
В настоящей работе нами установлено наличие эффекта активации поверхности реакционного сосуда реагирующей смесью $C_3H_8 + O_2$ в присутствии хлора. Сущность эффекта заключается в том, что после проведения в реакционном сосуде из кварцевого стекла с насадкой серии опытов по инициированному хлором окислению пропана поверхность приобретает способность инициировать окисление в отсутствие хлора, но с сохранением высокой скорости, характерной для инициированного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

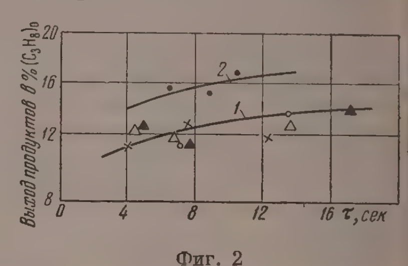
Исследование реакции окисления пропана проводилось на установке, описанной ранее [5]. Кварцевый сосуд, заполненный осколками того же стекла, имел свободный объем 51 *мл*. Введение насадки в реакционный сосуд в виде битого кварцевого стекла приводит к существенным изменениям в кинетике реакции. Прежде всего удается констатировать исчезновение в продуктах реакции перекисных соединений или резкое снижение их концентрации до практически необнаружимой. Этот факт может свидетельствовать об изменении химического механизма окисления в присутствии насадки, об увеличении роли элементарных реакций распада

радикала RO_2 по сравнению с направлением процесса через промежуточное образование гидроперекиси RO_2H.

На фиг. 1 представлены кинетические кривые образования продуктов реакции при 355° и добавке хлора в количестве 1% по объему. Из фиг. 1 видно, что хлор влияет в основном на кинетику образования ацетальдегида. Отношение CH_3CHO/CH_2O к моменту достижения предельного выхода ацетальдегида для неинициированной реакции равно 1,0, а для инициированной 2,2. Такое влияние хлора является характерным только для кварцевых сосудов с насадкой, так как в сосудах из другого материла (молибденовое, простое стекло) хлор влияет как на кинетику образования ацетальдегида, так и на кинетику образования формальдегида. Этот результат можно понять, приняв существование двух независимых путей для образования альдегидов — уксусного и муравьиного.



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Явление последействия хлора при окислении пропана в сосудах с насадкой при температуре 355°:

кинетические кривые	без хлора	с добавкой хлора	без хлора на активир. поверхности
ацетальдегида	□	■	●
формальдегида	△	▲	○

Фиг. 2. Опыты по выяснению природы активации поверхности хлором (355°). Сумма карбонильных соединений при окислении смеси пропана и кислорода (в отсутствие Cl_2) при различных способах обработки поверхности сосуда: чистый сосуд (промыт хромовой смесью) (×), поверхность сосуда обработана хлором (△); $O_2 + Cl_2$ (○); $C_3H_8 + Cl$ (▲); реакцией в смеси $C_3H_8 + O_2 + 1\%\ Cl_2$ (●)

Согласно Семенову [4] и Штерну [6], формальдегид образуется в результате последовательных превращений н. пропильного радикала:

$$C_2H_4 + CH_2O + \dot{O}H \xrightarrow{+C_3H_8} H_2O + \dot{C}_3H_7$$

$$C_3H_8 \rightarrow n\text{-}\dot{C}_3H_7 \xrightarrow{+O_2} n\text{-}C_3H_7\dot{O}_2 \rightarrow \underline{CH_2O} + C_2H_5\dot{O} \rightarrow \underline{CH_2O} + \dot{C}H_3 \xrightarrow{+O_2}$$

$$C_2H_5\dot{O} \xrightarrow{+C_3H_8} C_2H_5OH + \dot{C}_3H_7 \qquad \dot{C}H_3 \xrightarrow{+C_3H_8} CH_4 + \dot{C}_3H_7$$

$$\longrightarrow CH_3O\dot{O} \longrightarrow \underline{CH_2O} + \dot{O}H \xrightarrow{+C_3H_8} H_2O + \dot{C}_3H_7$$

По данным этих же авторов, ацетальдегид образуется при реакциях изопропильного радикала:

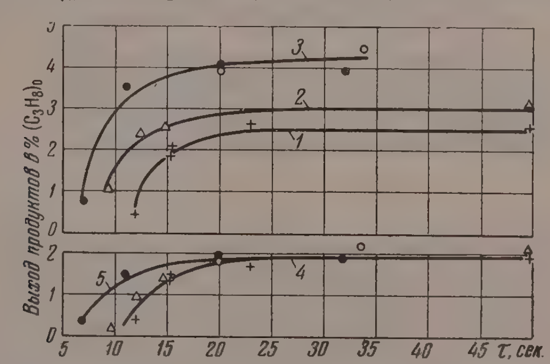
$$C_3H_8 \rightarrow i\text{-}\dot{C}_3H_7 \xrightarrow{+O_2} i\text{-}C_3H_7\dot{O} \longrightarrow \underline{CH_3CHO} + CH_3\dot{O} \xrightarrow{+C_3H_8} CH_3OH + \dot{C}_3H_7$$

$$i\text{-}C_3H_7\dot{O} \rightarrow C_3H_6 + H\dot{O}_2 \xrightarrow{+\text{альдегиды}+O_2} CO,\ CO_2,\ H_2O \text{ и } \dot{C}_3H_7$$

Таким образом, наблюдаемый нами эффект увеличения выходов ацетальдегида может явиться следствием преимущественного образования в этих условиях изопропильных радикалов (например по элементарной реакции $Cl - C_3H_8 \rightarrow CH_3\ CHCH_3 + HCl$).

Не исключена и другая, хотя и менее очевидная, возможность объяснения наблюдаемых фактов. Наблюдаемый выход ацетальдегида не является предельным для данных условий и потому может быть повышен, а выход формальдегида уже достиг своего максимального значения. Такое явление в принципе возможно, если пути образования альдегидов являются независимыми. Эффект последействия хлора показан на фиг. 1. Точки, соответствующие временам контакта 7,2; 7,6; 8,1 и 11 сек. (кривая *1*), получены без добавки хлора в сосуде при 355°, в котором длительное время работали с добавкой хлора; они хорошо ложатся на кривую, снятую с добавками 1% Cl_2.

Для выяснения природы активирования поверхности хлором мы провели следующие опыты (фиг. 2). Сосуд, промытый, как обычно, хромовой смесью, затем обрабатывался при температуре опыта смесью $O_2 + Cl_2$ или смесью $C_3H_8 + Cl_2$. После каждой такой обработки в сосуде проводилась реакция окисления пропана кислородом без добавок хлора. Во всех этих случаях мы получили выходы альдегидов более низкие, чем в условиях катализированного процесса; активация поверхности сосуда в этом случае не происходила (фиг. 2, кривая *1*). И только в случае осуществления в сосуде реакции окисления тройной смеси пропана, кислорода и хлора мы наблюдали активацию поверхности. Проводя в этом сосуде окисление без добавок хлора, мы тем не менее получили увеличение выхода альдегидов (фиг. 3, кривая *2*). Таким образом, активация поверхно-



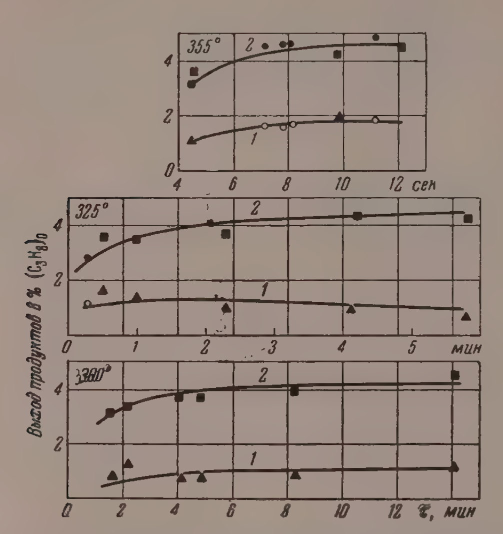
Фиг. 3. Влияние различных добавок хлора на образование ацетальдегида и формальдегида при температуре 355°:

без хлора	0,125% Cl_2	0,75% Cl_2	1,5% Cl_2
ацетальдегид *1* (+)	*2* (△)	*3* (●)	*3* (○)
формальдегид *4* (+)	*4* (△)	*5* (●)	*5* (○)

сти происходит в период протекания процесса окисления в тройной смеси. По-видимому, при этом происходит образование некоторых активных промежуточных веществ, прочно адсорбирующихся на поверхности, которые затем уже в отсутствие хлора стимулируют процесс окисления пропана.

В настоящей работе мы изучили также влияние на кинетику процесса окисления различных добавок хлора в сосуде с насадкой (0,125, 0,75, 1,5% к исходной газовой смеси) при 355°, поскольку в нашей пре-

дыдущей работе [5] влияние увеличения концентрации хлора было рассмотрено лишь для незаполненных сосудов. Результаты опытов представлены на фиг. 3. Отчетливо видно, что уже добавка 0,125% Cl_2 ускоряет процесс образования ацетальдегида (кривая *2*). Добавка 0,75% Cl_2 дает дополнительное ускорение и выход ацетальдегида. Дальнейшее увеличение добавок хлора (1,5%) уже не сказывается на увеличении выхода ацетальдегида.



Фиг. 4. Влияние температуры на максимальный выход ацетальдегида (*2*), формальдегида (*1*) при добавке 1% хлора. Здесь же показан эффект последействия хлора (● — ацетальдегид; ○ — формальдегид на активированной поверхности)

Такой характер действия добавок хлора аналогичен наблюдавшемуся ранее для незаполненных кварцевых сосудов. На выход формальдегида добавки хлора не оказывают никакого влияния. Лишь большая добавка хлора в 1,5% несколько увеличивает скорость образования формальдегида, чего не наблюдается при малых добавках хлора.

Влияние температуры на максимальный выход альдегидов и органических кислот в сосудах с насадкой в опытах с добавкой 1% Cl_2 представлено на фиг. 4. Отчетливо видно, что переход от температуры 300 к 355° сокращает время достижения предельных концентраций альдегидов с 4 мин. до 6 сек., но предельные выходы продуктов при этом практически не меняются. На первый взгляд такое явление независимости предельных выходов альдегидов от температуры кажется удивительным. Однако такой эффект можно понять, если вспомнить сложный характер зависимости процесса от различных факторов. В нашей работе [5] было показано, что в незаполненных сосудах, начиная с температур 310°, дальнейшее повышение температуры приводит не к увеличению выходов, как это имеет место при низкой температуре, а к выгоранию промежуточных продуктов, т. е. к уменьшению выходов.

Наряду с этим нами установлено, что добавки хлора во всех случаях приводят к повышению выходов альдегидов. Конкуренция этих двух

процессов в области сравнительно высоких температур (300—355°) такова, что в сосудах с насадкой, где эффект хлора значительно усиливается, повышение выхода за счет добавок хлора повышает эффект уменьшения выходов за счет высокой температуры.

ВЫВОДЫ

1. Установлено существование явления последействия хлора при окислении пропана в сосудах, заполненных насадкой. Этот эффект обязан активации поверхности сосуда и насадки в ходе катализированного окисления. Активация поверхности сохраняется длительное время и обеспечивает окисление пропана по катализированному режиму в отсутствие хлора.

2. Получены данные по выходам альдегидов при окислении пропана в сосудах с насадкой при разных температурах и различных по величине добавках хлора.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
24.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Е. Круглякова и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, № 6.
2. Г. Б. Сергеев и В. Я. Штерн, Докл. АН СССР 91, 1357 (1953).
3. Р. А. Калиненко и В. В. Воеводский, Ж. физ. химии 30, 534 (1956)
4. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
5. К. Е. Круглякова и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 18.
6. В. Я. Штерн, Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ и Н. В. НОВИКОВА

СОХРАНЕНИЕ КОНФИГУРАЦИИ РАДИКАЛА В РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА МЕТАЛЛА ПРОПЕНИЛЬНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Настоящая работа — одна из серии наших исследований, посвященных стереохимии обмена атомов, связанных с олефиновым углеродом [1]. На следующем, сведенном в схему ряде превращений мы могли еще раз подтвердить установленное нами правило сохранения цис- или транс-конфигурации олефинового радикала при электрофильных или гомолитических замещениях у олефинового углерода.

X = Cl, Br

Исходными веществами в синтезе впервые нами описываемых стереоизомерных пропенильных металлоорганических соединений [2] служили цис- и транс-1-бромпропены. Смесь их была получена дегидробромированием 1,2-дибромпропана [3] и разделена на колонке мощностью в 60 теоретических тарелок. Вслед за этим вещества немедленно вводились в реакцию. Транс-изомер имел т. кип. 62,5—63°; n_D^{16} 1,4561; цис-изомер кипел

при 57°; n_D^{16} 1,4570; их конфигурации известны [4]. Полученные стереоизомерные бромиды превращались при 5—7° в стереоизомерные пропенильные производные лития, которые не выделялись, а непосредственно пускались в реакцию.

Литиевые соединения представляли собой при таком способе работы чистые стереоизомеры, поскольку все исследованные нами их превращения, проведенные при низкой температуре, давали для каждого в отдельности соответственно стереоизомерные друг другу продукты. Из цис-1-бромпропена была получена только изокротоновая кислота, а обменом с солями металлов, как это будет доказано ниже (см. схему), цис-пропенильные металлоорганические соединения ртути и таллия. Транс-1-бромпропен при карбонизации литиевого производного дал только кротоновую кислоту, и в результате реакции с солями металлов — металлоорганические соединения ртути и таллия транс-ряда, как это доказано дальше.

В дальнейших реакциях низкотемпературного обмена металлов область превращений цис-пропениллития и область превращений его транс-изомера явились каждая замкнутой в себе. Уже само это обстоятельство — веский довод в пользу сохранения внутри каждой области превращений конфигурации радикала. Кроме того, для обоих литиевых стереоизомеров в эфирном растворе были определены инфракрасные спектры. Пропениллитий, полученный из бромистого цис-пропенила, имеет частоты колебания в $см^{-1}$: 700, 726, 736, 845, 890, 922, 1028, 1185, 1285, 1350, 1390, 1450, 1480, 1562, 1623, 1852, 1870, а пропениллитий, полученный из бромистого транс-пропенила, имеет частоты колебания в $см^{-1}$: 736, 845, 890, 922, 975, 1022—1170, 1282, 1302, 1350, 1388, 1450, 1484, 1645, 1960, причем частоты 700 и 1623 $см^{-1}$, характерные для цис-соединений, принадлежат пропениллитию, полученному из цис-пропенилбромида и превращенному в изокротоновую кислоту. Частоты 975 и 1645 $см^{-1}$, характерные для транс-конфигурации, обнаружены для пропениллития, полученного из транс-пропенилбромида и превращенного в кротоновую кислоту. Таким образом, это — транс-пропенилбромид. Обмен брома на литий и на карбоксильную группу в обоих рядах шел без обращения. Передача пропенильного радикала от пропениллития к ртути ($HgBr_2$) и таллию ($TlBr_3$) протекала также с сохранением конфигурации, равно как и дальнейшие переходы пропенильного радикала от металла к металлу.

Доказательства необращения конфигурации пропенильного радикала строятся на использовании метода четных и нечетных циклов: цис- и соответственно транс- пропенилмеркурбромид (а также и оба дипропенилталлийбромида) являются соединениями, начинающими циклы обмена металлов, и они же служат последним звеном этих обменов. В циклах транс-ряда 7,6; 7, 8, 5; 7, 8, 12, 11, 5; 7, 8, 12, 11, 9, 6; 11, 9, 10 и в циклах цис-ряда 18, 19; 19, 20, 17; 19, 20, 24, 23, 17; 23, 21, 22; содержащих 2, 3, 5, 6 звеньев, металл обменивается соответственное число раз и происходит возвращение всегда к первоначальной исходной конфигурации бромистой пропенилртути или, соответственно, бромистого дипропенилталлия, той самой конфигурации, которая получена из соответственного бромистого пропениллития. Тем самым всякая вероятность реакций с обращением конфигурации исключается.

Инфракрасные спектры пропенильных соединений тяжелых металлов дают только неполное и косвенное подтверждение сделанному выше и несомненному отнесению конфигураций. Как бромистая пропенилртуть, плавящаяся при 120° (транс) (1625 $см^{-1}$), так и полученная из нее (транс) дипропенилртуть с т. кип. 87—89° (14 *мм*) (1648; 1694 $см^{-1}$), имеют частоты в области двойной связи более высокие, чем соответственно стереоизомеры каждого, связанные взаимопревращениями (25): (цис) бромистая пропенилртуть с т. пл. 60—62° (1600 $см^{-1}$) и (цис)дипропенилртуть с т. кип. [79—80° (14 *мм*)] (1641; 1685 $см^{-1}$). Таким образом, дейст-

вительно связанные взаимопревращениями соединения $R_2Hg \rightleftarrows RHgBr$ относятся к одному ряду. Обычно транс-олефиновые соединения типа

$$\begin{matrix} R & & H \\ & C=C & \\ H & & R' \end{matrix}$$

имеют более высокие частоты в области двойной связи, чем их цис-изомеры. Бромистый дипропенилталлий (транс) с т. разл. 360° имеет в области двойной связи частоту 1620 *см*$^{-1}$, в области C — H-связи 958 *см*$^{-1}$; его цис-стереоизомер с т. пл. 170—172° имеет соответственно 1595 и 925 *см*$^{-1}$. По обоим признакам высокоплавкий изомер бромистого дипропенилталлия — есть транс-изомер.

Кристаллическое двухлористое дипропенилолово (транс) имеет в области двойной связи частоту 1610 *см*$^{-1}$; в его жидком цис-стереоизомере имеется соответствующая частота 1604 *см*$^{-1}$.

В использованных нами реакциях электрофильного обмена (12,24) мы применили и новую, ранее не известную реакцию

$$R_2SnCl_2 + TlCl_2 \rightarrow R_2TlCl + SnCl_4.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эфирный раствор α- и β-пропениллития готовился для всех экспериментов в трехгорлой колбе в атмосфере сухого азота из 2,2 *г* (0,32 *М*) металлического лития в 275 *мл* сухого эфира и 20 *г* (0, 16 *М*) бромистого цис- или транс-пропенила в 50 *мл* сухого эфира, который прикапывался в течение одного часа. Реакция протекала при 5—7° до полного перехода металлического лития в раствор. При более быстром ведении реакции выход продукта реакции снижался.

Взаимодействие β-пропениллития с двуокисью углерода

А. Эфирный раствор β-пропениллития тонкой струей вылит в 250 *г* измельченной твердой CO_2, разложен 200 *мл* насыщенного раствора NH_4Cl, подкислен 5%-ным раствором HCl. Продукт экстрагирован эфиром, эфирная вытяжка (I) обработана насыщенным раствором бикарбоната натрия. Водный раствор отделен и после подкисления 5%-ным раствором HCl вновь экстрагирован эфиром. Эфирный раствор (II) промыт водой, высушен. Остаток, полученный после отгонки растворителя из (II) в количестве 11,2 *г*, подвергнут разгонке в вакууме. В приемник собрана изокротоновая кислота с т. кип. 86—87° (25 *мм*); $n_D^{20,3}$ 1,4450; выход 60% от теорет. Литературные данные [5]: $n_D^{19,6}$ 1,4460; [6]:n_D^{14} 1,4483.

Бромированием в хлороформе изокротоновая кислота переведена в дибраммасляную кислоту с т. пл. 86,5—87°; выход 67% от теорет. Литературные данные [7]: т. пл. 87°. После удаления растворителя из (1) остатка не обнаружено.

Б. 100 *г* твердой CO_2 постепенно прибавлено в эфирный раствор β-пропениллития. Выделение продуктов реакции проведено аналогично опыту А. После удаления растворителя из эфирного раствора (I) остаток перегнан в вакууме, при этом получены следующие фракции: фракция I, т. кип. 50—60° (25 *мм*); 0,9 *г*; $n_D^{23°}$1,4850; фракция II, т. кип. 60—73° (24 *мм*); 2,75 *г*; $n_D^{23°}$1,4860.

Эти фракции обработаны 2,4-динитрофенилгидразином; полученный при этом соответствующий пиразолин после перекристаллизации из смеси метанола с ацетоном имел т. пл. 147—149°. Дальнейшая перекристаллизация температуру плавления не изменила. Найдено: C 53,27; 53,52; H 5,03; 5,07; N 19,28; 19,37%. $C_{13}H_{14}N_4O_4$. Вычислено: C 53,70; H 4,86; N 19,30%.

После испарения растворителя из (II) остаток перегнан, при этом в приемник собрана фракция, кипящая при 88—91° (35 *мм*); n_D^0 1,4470; вес 0,85 *г*; после обработки ее бромом в хлороформе и перекристаллизации из петролейного эфира выделена диброммасляная кислота с т. пл. 86—87°.

Действие α-пропениллития на двуокись углерода

Эфирный раствор α-пропениллития введен в 250 *г* измельченной углекислоты. Дальнейшая обработка продукта реакции аналогична описанной для реакции β-пропениллития с углекислотой. После отгонки растворителя из эфирного раствора (II) получен остаток в количестве 11,5 *г*, при разгонке которого собрана фракция с т. кип. 94—95° (25 *мм*); вес 8,55 *г*. Перекристаллизованная из петролейного эфира кротоновая кислота плавилась при 71—72°; выход 51% от теорет. Смешанная проба с чистым образцом депрессии температуры плавления не дала.

Взаимодействие α- и β-пропениллития с бромной ртутью

А. В эфирный раствор β-пропениллития в течение 40—45 мин. введено при 5—8° 57 *г* (0,138 *М*) сухой бромной ртути при энергичном перемешивании. Спустя 2 часа реакционная масса разложена 100 *мл* 4%-ного раствора бромистоводородной кислоты и дважды промыта кислотой, водой, высушена хлористым кальцием, а растворитель отогнан в водяной бане. Сухой остаток весил 41 *г* (77,1% от теорет.). Дважды перекристаллизованный из метанола он плавился при 60—62°. Дальнейшая перекристаллизация температуру плавления не изменила. Чистого вещества получено 36,5 *г*, что соответствует 68% от теорет. Найдено: С 11,41; 11,49; Н 1,52; 1,56; Br 25,20; 25,20%. C_3H_5HgBr. Вычислено: С 11,20; Н 1,56; Br 24,85%.

Б. Аналогично из α-пропениллития и 57 *г* (0,138 *М*) бромной ртути выделено 42 *г* бромистой пропенилртути с т. пл. 114—117° (79%). Дважды перекристаллизованный из метанола продукт плавился при 120°. Дальнейшая перекристаллизация температуру плавления не изменила. Выход 38,9 *г* (73% от теорет.). Найдено: С 11,00; 10,94; Н 1,61; 1,45; Br 24,80; 24,55%. C_3H_5HgBr. Вычислено: С 11,20; Н 1,56; Br 24,85%.

Реакция симметризации бромистой транс- и цис-пропенилртути

А. Охлажденный до 0° раствор станнита натрия, приготовленный из 8,2 *г* (0,936 *М*) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 100 *мл* воды и 17,8 *г* NaOH в 76 *мл* воды, прибавлен порциями при перемешивании к суспензии 10 *г* (0,031 *М*) бромистой транс-пропенилртути в 100 *мл* ацетона и 250 *мл* воды, также охлажденной до 0°. Через 2 часа основная масса растворителя слита, а жидкий остаток отделен от металлической ртути фильтрованием.

Из 40 *г* бромистой транс-пропенилртути получено 16,25 *г* дипропенилртути (94,5% от теорет.). После перегонки т. кип. 87° (14,5 *мм*); $n_D^{20°}$ 1,5622; d_4^{20} 2,2120; *MR* 41,40. Получено 14,2 *г* (81% от теорет.) чистого вещества.

Дипропенилртуть обладает чрезвычайно неприятным запахом; она хорошо растворима в эфире, труднее — в метаноле и этаноле. Найдено: С 25,70; 26,22; Н 3,67; 4,01%. $C_6H_{10}Hg$. Вычислено: С 25,48; Н 3,57%.

Б. В аналогичных условиях из 30 *г* бромистой цис-пропенилртути получено 11,2 *г* продукта симметризации (84% от теорет.). Этот изомер дипропенилртути перегонялся при 79—80° (14 *мм*) и имел $n_D^{20°}$ 1,5628; d_4^{20} 2,2297; *MR* 41,21. Продукт перегонки — жидкость, весьма неприятного запаха; она растворима в эфире, бензоле, труднее — в метаноле. Найдено: С 26,10; 25,68; Н 3,51; 3,38%. $C_6H_{10}Hg$. Вычислено: С 25,48; Н 3,57%.

Взаимодействие транс-транс-дипропенилртути с бромной ртутью

А. 1 *г* (0,003 *М*) свежеприготовленной и неперегнанной транс-транс-дипропенилртути в 3 *мл* метанола соединен вместе при перемешивании с 1,27 *г* (0,003 *М*) бромной ртути в 3 *мл* метанола. Перекристаллизованный из метанола осадок плавился при 119—120°. Смешанная проба с заведомо приготовленной бромистой транс-пропенилртутью плавилась при 119—120°. Выход 1,93 *г*, что соответствует 86% от теорет. количества.

Б. При взаимодействии 1 *г* (0,003 *М*) транс-транс-дипропенилртути, спустя пять дней с момента ее синтеза, с 1,27 *г* (0,003 *М*) бромной ртути в 5 *мл* метанола при комнатной температуре получена смесь стереоизомеров бромистой пропенилртути, которая после перекристаллизации из метанола имела т. пл. 67—81°.

Взаимодействие транс-транс-дипропенилртути с сулемой

К 1 *г* (0,003 *М*) свежеприготовленной и неперегнанной транс- транс-дипропенилртути в 3 *мл* эфира прибавлено при перемешивании 0,96 *г* (0,003 *М*) сулемы в 3 *мл* метанола. Осадок отделен; перекристаллизованный из метанола он плавился при 124—125°. Дальнейшая перекристаллизация температуру плавления не изменила. Выход 60% от теорет. Найдено: С 12,89; 12,90; Н 2,14; 1,96%. C_3H_5HgCl. Вычислено: С 13,00; Н 1,82%.

Взаимодействие цис-цис-дипропенилртути с бромной ртутью

А. К 1 *г* (0,003 *М*) свежеприготовленной, но неперегнанной цис-цис-дипропенилртути в 3 *мл* эфира прилито при перемешивании 1,27 *г* (0,003 *М*) бромной ртути в 3 *мл* метанола. Кристаллический продукт реакции на второй день отфильтрован и дважды перекристаллизован из эфира. Получено 1,5 *г* вещества с т. пл. 60—62°. Выход 68% от теорет. Смешанная проба с заведомо приготовленной бромистой цис-пропенилртутью депрессии температуры плавления не дала.

Б. При взаимодействии 1 *г* (0,003 *М*) цис-цис-дипропенилртути, после пятидневного стояния с момента ее синтеза, с 1,27 *г* (0,003 *М*) бромной ртути в 5 *мл* метанола при комнатной температуре выделено 2 *г* бромистой пропенилртути с т. пл. 56—68°. Дробной кристаллизацией выделены: 1,5 *г* вещества с т. пл. 62—64°; 0,2 *г* с т. пл. 64—67°; 0,12 *г* с т. пл. 70—74°; 0,14 *г* с т. пл. 72—73°.

Взаимодействие цис-цис-дипропенилртути с сулемой

В условиях, аналогичных реакции цис-изомера с бромной ртутью, проведен опыт взаимодействия 1 *г* (0,003 *М*) цис-цис-дипропенилртути с 0,97 *г* (0,003 *М*) сулемы. После перекристаллизации из метанола выделено вещество с т. пл. 89—92°, хорошо растворимое в органических растворителях. Выход 49% от теорет. Найдено: С 13,20; 12,97; Н 2,10; 1,97%. C_3H_5HgCl. Вычислено: С 13,00; Н 1,82%.

Отношение стереоизомеров дипропенилртути к нагреванию

А. 1 *г* (0,003 *М*) цис-цис-дипропенилртути в 20 *мл* бензола был нагрет в течение 3 час. до 50°. После удаления растворителя к остатку добавлено 1,24 *г* (0,003 *М*) бромной ртути в 5 *мл* метанола. Образовавшийся осадок подвергнут дробной кристаллизации из метанола. Выделены фракции: I—0,97 *г* с т. пл. 60—67°; II — 0,6 *г* с т. пл. 61—71°; III — 0,28 *г* с т. пл. 71—81°.

Б. В аналогичных условиях и с тем же количеством веществ проведен эксперимент с транс-транс-дипропенилртутью. Дробной кристаллизацией

из эфира выделены следующие фракции: I—0,75 *г* с т. пл. 112—117°; II—0,6 *г* с т. пл. 95—104°; III — 0,31 *г* с т. пл. 81—90°; IV—0,25 *г* с т. пл. 75—80°.

Отношение стереоизомеров бромистой пропенилртути к нагреванию

А. 3 *г* бромистой цис-пропенилртути с т. пл. 60—62° нагреты в 30 *мл* ацетона в течение 5 час. при 56°. Выделена бромистая пропенилртуть, плавящаяся при 66—74°. После 10 час. нагревания бромистой цис-пропенилртути в том же растворителе при 56° выделена бромистая пропенилртуть с т. пл. 65—75°.

Б. 3 *г* бромистой транс-пропенилртути с т. пл. 120° были нагреты в условиях, описанных для цис-изомера. После 5-часового нагревания выделена бромистая пропенилртуть с т. пл. 116—120°. После 10-часового нагревания выделен продукт с т. пл. 77—86°.

Реакция α-и β-пропениллития с трехбромистым таллием

А. В 190 *мл* эфирного раствора α-пропениллития, приготовленного из 15 *г* (0,123 *М*) бромистого транс-пропенила и 1,65 *г* (0,237 *М*) металлического лития, введены в течение 1 часа 20 мин., при перемешивании, 12,7 *г* (0,0285 *М*) трехбромистого таллия в 55 *мл* эфира. Реакционную массу перемешивали в течение 2 час. при 6—8°. По окончании реакции добавлено 100 *мл* 1%-ного раствора бромистоводородной кислоты. Образовавшийся осадок отделен, промыт раствором бромистоводородной кислоты, водой и высушен, он весил 9,55 *г* (42% от теорет.). После двукратной перекристаллизации из пиридина получено 8,16 *г* кристаллического вещества, темнеющего при 360°, не плавясь. Вещество не растворяется при нагревании в этиловом и метиловом спиртах, ацетоне, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде. Найдено: С 19,52; 19,72; Н 2,72; 2,89; Br 21,87; 21,95%. $C_6H_{10}TlBr$. Вычислено: С 19,66; Н 2,75, Br 21,81%.

Б. В условиях, аналогичных опыту с α-изомером, проведена реакция β-пропениллития с трехбромистым таллием. Из продуктов реакции выделено 10,22 *г* кристаллического вещества (45,1% от теорет.). Дважды перекристаллизованное из смеси метилового спирта и ацетона вещество плавилось с разложением при 170—172°. Дальнейшая перекристаллизация температуру плавления не изменила. Чистого вещества получено 7,30 *г*; оно хорошо растворимо в пиридине, меньше — в метаноле и ацетоне, трудно — в бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде. Найдено: С 19,49; 19,40; Н 2,83; 2,83; Br 21,92; 22,10%. $C_6H_{10}TlBr$. Вычислено: С 19,66; Н 2,75; Br 21,81%.

Реакция бромистого дипропенилталлия с металлической ртутью

А. В трехгорлую колбу внесено 2 *г* (0,0054 *М*) бромистого дипропенилталлия (т. разл. 360°) в 50 *мл* ацетона и 20 *г* металлической ртути. Реакция проводилась при 40—45° в течение 5 час. По окончании реакции осадок отделен, из фильтрата удален растворитель. К жидкому остатку, который весил 1,1 *г*, прибавлено 1,40 *г* бромной ртути в 5 *мл* ацетона. Образовавшийся осадок подвергнут дробной кристаллизации из метанола. При этом получены следующие фракции: I — 0,3 *г* с т. пл. 101—118°; II—1,2 *г* с т. пл. 75—100°. Дальнейшей кристаллизацией выделить чистые стереоизомеры бромистой пропенилртути с т. пл. 60—62° и 119—120° не удалось.

Б. В этих же условиях реагировал бромистый дипропенилталлий (с т. пл. 170—172°) с 20 *г* металлической ртути в 50 *мл* ацетона. Жидкий остаток — 1,2 *г* обработан 1,52 *г* (0,00416 *М*) бромной ртути в 8 *мл* метанола. После перекристаллизации образовавшегося осадка из метанола он

плавился при 65—78°, вес 1,9 *г*. Дробной кристаллизацией выделено 0,07 *г* вещества с т. пл. 118—120°. Смешанная проба с бромистой транс-пропенилртутью температуру плавления не изменила.

Взаимодействие цис-цис-дипропенилртути с трехбромистым таллием

К раствору 1,0 *г* (0,0035 *М*) свежеприготовленной, но неперегнанной цис-цис-дипропенилртути в 3 *мл* эфира прибавлено 0,8 *г* (0,0018 *М*) трехбромистого таллия в 3 *мл* эфира, при этом выделился небольшой осадок. После одночасового стояния осадок отфильтрован, промыт эфиром и ацетоном. Сухой осадок весил 0,41 *г* (62% от теорет.); путем многократной перекристаллизации его из метилового спирта выделены игольчатой формы кристаллы с т. пл. 170—172° с разложением. Выход 38% от теорет. Найдено %: C 19,71; 19,45; H 2,85; 2,78; Br 21,73; 21,55%. $C_6H_{10}TlBr$. Вычислено: C 19,66; H 2,75; Br 21,81%.

Из эфирного фильтрата выделено 0,79 *г* бромистой цис-пропенилртути, плавящейся при 60—62°; выход 55% от теорет. Смешанная проба с заведомо приготовленной бромистой цис-пропенилртутью депрессии температуры плавления не дала.

Взаимодействие транс-транс-дипропенилртути с трехбромистым таллием

К 1 *г* (0,0035 *М*) свежеприготовленной, но неперегнанной транс-транс-дипропенилртути в 3 *мл* эфира прибавлено 0,8 *г* (0,0018 *М*) трехбромистого таллия. При этом наблюдалось моментальное выделение обильного осадка. После одночасового стояния осадок отфильтрован, промыт ацетоном. Сухого продукта получено 0,61 *г* (94% от теорет.). После двукратной перекристаллизации его из пиридина выделен кристаллический продукт, желтеющий при нагревании до 360°, не плавясь. Найдено: C 19,94; 19,90; H 2,84; 2,66; Br 22,12; 21,92%. $C_6H_{10}TlBr$. Вычислено: C 19,66; H 2,75; Br 21,81%.

Из эфирного фильтрата выделено 0,96 *г* (84% от теорет.) вещества с т. пл. 118,5—119,5°. Смешанная проба с заведомо приготовленной бромистой транс-пропенилртутью депрессии температуры плавления не дала.

Реакция стереоизомеров двухлористого дипропенилолова с треххлористым таллием

А. К 1,0 *г* (0,0036 *М*) двухлористого цис-дипропенилолова в 5 *мл* эфира прибавлено 1,14 *г* (0,0036 *М*) треххлористого таллия в 10 *мл* эфира. После 10-часового стояния реакционная масса разбавлена водой, осадок отделен и высушен; вес 0,9 *г*. Перекристаллизацией его из пиридина получено 0,6 *г* (50%) кристаллического вещества, которое разлагается в интервале 305—310°. Вещество плохо растворимо в ацетоне, метаноле, этаноле, не растворимо в бензоле, четыреххлористом углероде и петролейном эфире. Найдено: C 22,67; 22,11; H 2,92; 2,97%. $C_6H_{10}TlCl$. Вычислено: C 22,38; H 3,13%.

Б. В условиях реакции цис-изомера из 1,0 *г* (0,0036 *М*) двухлористого транс-дипропенилолова в 5 *мл* эфира и 1,14 *г* (0,0036 *М*) треххлористого таллия в 10 *мл* эфира выделено 1,05 *г* вещества, перекристаллизованного из пиридина; вес 0,69 *г* (58%). Вещество — белые кристаллы, разлагающиеся выше 340°; трудно растворимые при нагревании в ацетоне, метаноле и этаноле, нерастворимые в бензоле, CCl_4, $CHCl_3$ и петролейном эфире. Найдено: C 22,40; 22,36; H 2,85; 2,96%. $C_6H_{10}TlCl$. Вычислено: C 22,38; H 3,13%.

Взаимодействие цис-цис-дипропенилртути с бромистым оловом

В раствор 2 *г* (0,007 *М*) свежеприготовленной, но неперегнанной цис-цис-дипропенилртути, в 5 *мл* петролейного эфира (т. кип. 60—80°), введено 4 *г* (0,014 *М*) бромистого олова. После 2-часового перемешивания при комнатной температуре образовавшийся осадок металлической ртути и не вошедшее в реакцию бромистое олово отфильтрованы и промыты петролейным эфиром. После удаления растворителя остаток подвергнут очистке перегонкой в вакууме. При этом в приемник перешло двубромистое дипропенилолово при температуре 122—123° (10 *мм*). Собрано 0,8 *г* характерно пахнущего вещества, обладающего n_D^{20} 1,5818; d_4^{20} 1,9716; *MR* 61,03. Найдено: С 20,62; 20,54; Н 2,73; 2,75; Br 42,41; 43,54; Sn 33,02; 33,04%. $C_6H_{10}SnBr_2$. Вычислено: С 19,88; Н 2,79; Br 44,32; Sn 32,91%.

Реакция транс-транс-дипропенилртути с бромистым оловом

2 *г* (0,007 *М*) свежеприготовленной, но неперегнанной транс-транс-дипропенилртути введены в реакцию с 4 *г* (0,014 *М*) бромистого олова в условиях, описанных для цис-изомера. Сырого продукта получено 1,98 *г* (77% от теорет.). Перегонкой при давлении 10 *мм* выделена бесцветная жидкость с т. кип. 128—129°; n_D^{20} 1,5790; d_4^{20} 1,9514; *MR* 61,39. Выход 1,65 *г* (65% от теорет.). Найдено: С 19,73; 19,64; Н 2,68; 2,78; Br 43,25; 44,36; Sn 32,46; 32,82%. $C_6H_{10}SnBr_2$. Вычислено: С 19,98; Н 2,79; Br 44,32; Sn 32,91.

Взаимодействие стереоизомеров бромистого дипропенилталлия с хлористым оловом

А. В 1,0 *г* (0,0027 *М*) бромистого цис-дипропенилталлия в 15 *мл* ацетона внесено 1,0 *г* (0,005 *М*) хлористого олова в 10 *мл* ацетона. Раствор нагрет до 50° и оставлен стоять 15 час. при комнатной температуре. Ацетон испарен в вакууме (водоструйный насос) без нагревания, сиропообразный остаток трижды экстрагирован петролейным эфиром (т. кип. 40—50°). Экстракт высушен, растворитель отогнан, а жидкий остаток (0,46 *г*) перегнан. Собрана фракция с т. кип. 101—103° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5444; d_4^{20} 1,6275; *MR* 52,74. Найдено· С 26,32; 26,12, Н 3,68; 3,69%. $C_6H_{10}SnCl_2$. Вычислено: С 26,52; Н 3,71%.

Б. В условиях, аналогичных для цис-изомера, из 1,0 *г* (0,0027 *М*) бромистого транс-дипропенилталлия в 50 *мл* ацетона и 1,0 *г* (0,005 *М*) хлористого олова в 10 *мл* ацетона получено 0,4 *г* кристаллического вещества, которое после перекристаллизации из петролейного эфира имело т. пл. 66,5—67,5°; выход 0,33 *г* (44,5%). Найдено: С 26,23; 26,26; Н 3,74; 3,64; Sn 43,05; 43,22%. $C_6H_{10}SnCl_2$. Вычислено: С 26,52; Н 3,71; Sn 43,68%.

Реакция двубромистого цис-цис-дипропенилолова с бромной ртутью

А. К 0,5 *г* (0,00138 *М*) двубромистого цис-цис-дипропенилолова прибавлен раствор 1 *г* (0,0027 *М*) бромной ртути в 4 *мл* водного метилового спирта. Спустя 15 мин., начали выделяться мелкие блестящие кристаллы. После перекристаллизации их из метилового спирта получено 0,47 *г* (52,8% от теорет.) вещества с т. пл. 60—61°. Смешанная проба с заведомо приготовленной бромистой цис-пропенилртутью депрессии температуры плавления не дала.

Б. В условиях, описанных для цис-изомера, из 0,5 *г* (0,00138 *М*) двубромистого транс-транс-дипропенилолова и 1,0 *г* (0,0027 *М*) бромной ртути выделено 0,5 *г* (60% от теорет.) кристаллов с т. пл. 117—119,5°. После перекристаллизации из метилового спирта кристаллы плавились при 119—119,5°. Смешанная проба с бромистой транс-пропенилртутью депрессии температуры плавления не дала.

Взаимодействие двубромистого цис-цис-дипропенилолова с бромной ртутью в щелочной среде

А. К 1,5 *г* (0,0042 *М*) двубромистого цис-цис-дипропенилолова в 15 *мл* метанола и 25 *мл* 20%-ного раствора NaOH добавлено 1,5 *г* (0,0042 *М*) бромной ртути в 10 *мл* метанола. После 2-часового стояния продукт реакции трижды экстрагирован эфиром, экстракт промыт дважды водой, высушен прокаленным $CaCl_2$; растворитель отогнан в вакууме без нагревания. Жидкий остаток дипропенилртути весил 1,05 *г* (89% от теорет.). В этот остаток введено 1,3 *г* (0,0036 *М*) бромной ртути в 7 *мл* метанола. Выделено 2,2 *г* кристаллического вещества, которое после перекристаллизации из метанола имело т. пл. 60—61°. Смешанная проба с заведомо приготовленной бромистой цис-пропенилртутью депрессии температуры плавления не дала.

Б. В аналогичных условиях и с тем же количеством веществ проведен эксперимент с двубромистым транс-транс-дипропенилоловом и бромной ртутью. Выделено 2,1 *г* кристаллического продукта, который после перекристаллизации из метанола плавился при 120°. Смешанная проба с заведомо приготовленной бромистой транс-пропенилртутью температуру плавления не изменила.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы пропенильные металлоорганические цис-транс-изомеры пропениллития, бромистой пропенилртути, дипропенилртути, хлористого и бромистого дипропенилталлия и двухлористого и двубромистого дипропенилолова.

2. Конфигурации стереоизомеров пропениллития установлены при помощи ИК-спектра поглощения, а конфигурации пропенильных соединений ртути, таллия и олова определены методом циклов с четным и нечетным числом звеньев и путем ИК-спектра поглощения.

3. Текущие при комнатной температуре реакции перехода пропенильных групп от атома металла к атому другого металла подтверждают высказанные нами правила о необращении геометрической конфигурации при электрофильном и радикальном замещении у олефинового углерода.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
12.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1945, 146; А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и А. Н. Абрамова, там же 1946, 647; 1947, 289; 1949, 570; А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов, Докл. АН СССР, № 1, 67 (1948); А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и В. Д. Вильчевская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 1008 А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. А. Вольkенау, там же 1954, 992; 1956, 162.
2. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Докл. АН СССР 2, 289 (1954).
3. J. Wislicenus, H. Sandbein, Liebigs Ann. Chem. 243, 325 (1888); M. G. Chavann, M. Ch. Movren, Compt. rend. 156, 1700 (1914).
4. N. B. Hannav, Ch. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1005 (1946); M. T. Rogers, там же 69, 1243 (1947); K. E. Harwell, L. F. Hatch, там же 77, 1682 (1955).
5. M. Bourgel, Bull. soc. chim. France (4) 45, 1076 (1928); Compt. rend. 180, 1754 (1925).
6. K. S. Morrell, H. E. Bellars, J. Chem. Soc. 1904, 85, 349.
7. A. Michael, J. M. Morton, J. Amer. Chem. Soc. 2, 13 (1880).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 7

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Ф. К. ВЕЛИЧКО

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ТРИХЛОРМЕТИЛЬНЫХ И γ, γ-ДИХЛОРАЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ

Взаимное влияние атомов в α-замещенных алифатических и жирно-ароматических соединениях ртути крайне ярко выражено [1—6]. В соединениях типа R_2CXHgX, где X — галоид, а R — углеводородный радикал или водород, это влияние проявляется в способности к разложению под действием щелочей с выделением ртути, диспропорционированию, распаду молекулы по C — Hg-связи. В то время как бромистая метилртуть легко дает гидроксид CH_3HgOH при обработке раствором щелочи, бромметилмеркубромид разлагается уже 2%-ным NaOH с образованием формальдегида и металлической ртути [3]. Аналогично ведут себя JCH_2HgJ [7] и $Hg[ClC(HgCl)COOC_2H_5]_2$ [1]. Хлористая α-хлор-α-фенилбензилртуть разлагается даже влагой воздуха, выделяя при этом каломель, бензофенон и HCl [8]. Как известно, метилмеркургалогениды под действием йодистого или цианистого калия гладко превращаются в диметилртуть [9]. Йодметилмеркурйодид в отличие от них образует с KJ йодистую метилртуть [7].

Учитывая большую разницу в химическом поведении хлорметильной и трихлорметильной групп в α, α, α, ω-тетрахлоралканах и родственных им соединениях [10], было интересно изучить химические реакции трихлорметилмеркургалогенидов, получение которых описано нами ранее [11]. Нами исследовано отношение трихлорметилмеркурсолей к щелочным (NaOH, $NaOC_2H_5$), кислым (HCN) и нейтральным (KCN, KJ) нуклеофильным реагентам, а также к амальгаме кадмия и таким алкилирующим (арилирующим) агентам, как диазометан и бромистый фенилмагний.

Взаимодействие бромистой трихлорметилртути с едкими щелочами в водном или водно-спиртовом растворе не привело к CCl_3HgOH, хотя последняя без труда получается действием влажной окиси серебра на CCl_3HgBr в кипящем спирте [11]. При вливании насыщенного метилово-спиртового раствора бромистой трихлорметилртути в 20%-ный NaOH, нагретый до 80°, образуется желтая окись ртути и хлороформ

$$CCl_3HgBr + NaOH \rightarrow HCCl_3 + NaBr + HgO. \quad (1)$$

Гидроокись трихлорметилртути, обработанная горячим раствором едкого натра, тоже превращается в желтую окись ртути. Если смешать холодные спиртовые или водно-спиртовые растворы бромистой трихлорметилртути и едкого натра или кали, окиси ртути не образуется, а через несколько минут начинает выпадать тяжелый белый осадок, неплавкий и нерастворимый, разлагающийся ~200° с образованием каломели. Исходя из его свойств и данных анализа *, можно предположить, что это полимер $(—CCl_2HgO—)_x$, образующийся в результате отщепления HCl от пер-

* Найдено: C 4,00; 4,27; Cl 24,01; 23,09; Hg 66,20; 66,45%. CCl_2HgO. Вычислено: C 4,01; Cl 23,67; Hg 66,97%.

воначально возникающей гидроокиси трихлорметилртути

$$xCCl_3HgBr \xrightarrow{NaOH} [xCCl_3HgOH] \xrightarrow[-xHCl]{NaOH} [-CCl_2HgO-]x. \qquad (2)$$

Это же соединение получено при взаимодействии бромистой трихлорметилртути с этилатом натрия в спирте. Оказалось далее, что реакции с нуклеофильными реагентами, вызывающими обычно симметризацию алкилмеркургалогенидов в диалкилртуть, в случае трихлорметилмеркурсолей, протекают с разрывом С — Hg-связи и образованием хлороформа, как, например, взаимодействие трихлорметилмеркургалогенидов с аммиаком [11], сероводородом [11], цианистым водородом, йодистым и цианистым калием.

О лабильности связи С — Hg в трихлорметильных соединениях ртути свидетельствует также реакция CCl_3HgBr с амальгамой кадмия, в результате которой вместо бис-трихлорметилртути получены гексахлорэтан и $CdBr_2$

$$2CCl_3HgBr + Cd \rightarrow C_2Cl_6 + CdBr_2 + Hg. \qquad (3)$$

По-видимому, с промежуточным образованием бис-трихлорметилртути протекает реакция амальгамы натрия с бромтрихлорметаном, в результате которой образуются бромистая трихлорметилртуть и гексахлорэтан *

$$\begin{array}{c} 2CCl_3Br + Hg + 2Na \rightarrow CCl_3HgCCl_3 + 2NaBr \\ CCl_3HgCCl_3 + CCl_3Br \rightarrow CCl_3HgBr + CCl_3CCl_3 \\ \hline 3CCl_3Br + Hg + 2Na \rightarrow 2NaBr + CCl_3HgBr + C_2Cl_6 \end{array} \qquad (4)$$

Соотношение CCl_3HgBr и C_2Cl_6, полученное в эксперименте, говорит за то, что приведенная реакция не является единственным источником образования гексахлорэтана. Очевидно, значительную роль играет также взаимодействие бромтрихлорметана с натрием без участия ртути, причем образуются гексахлорэтан и NaBr.

Возможность протекания второй стадии реакции (4) подтверждается также тем, что даже вполне устойчивая дифенилртуть вступает в реакцию обменного разложения с бромтрихлорметаном, давая с количественным выходом бромистую фенилртуть

$$(C_6H_5)_2Hg + CCl_3Br \rightarrow C_6H_5HgBr + (CCl_3C_6H_5). \qquad (5)$$

Реакция бромистой трихлорметилртути с избытком C_6H_5MgBr протекает как с разрывом, так и сохранением С — Hg-связи: из продуктов реакции наряду с фенилтрихлорметилртутью была выделена также бромистая фенилртуть. В отдельной пробе на цветную реакцию [12] было доказано присутствие хлороформа в реакционной среде после разложения комплекса водой:

$$CCl_3HgBr + C_6H_5MgBr \rightarrow \begin{cases} CCl_3HgC_6H_5 + MgBr_2 \\ C_6H_5HgBr + CCl_3MgBr \xrightarrow{H_2O} CHCl_3 \end{cases} \qquad (6)$$

Диазометан не разрушает С — Hg-связь в трихлорметилмеркургалогенидах.

При взаимодействии бромистой трихлорметилртути с избытком диазометана образуется продукт внедрения только одной CH_2-группы — бромметилтрихлорметилртуть

$$CCl_3HgBr + CH_2N_2 \rightarrow CCl_3HgCH_2Br + N_2, \qquad (7)$$

* Подобное течение реакции совершенно нехарактерно в случае галоидных алкилов, образующих при действии амальгамы натрия симметричные ртутноорганические соединения [9].

состав и строение которой подтверждены анализом и характером расщепления под действием HCl:

$$CCl_3HgCH_2Br + HCl \rightarrow ClHgCH_2Br + CHCl_3 \quad (8)$$

Наличие хлороформа в продуктах реакции (8) показано цветной реакцией. Как и следовало ожидать, бромметильная группа оказалась в ряду Караша менее электроотрицательной, чем трихлорметильная. Не удалось присоединить бромистую трихлорметилртуть к ацетилену и этилену. Таким образом, трихлорметильные соединения ртути значительно отличаются по химическим свойствам как от метилмеркургалогенидов, так и от хлорметильных соединений ртути, напоминая в ряде реакций неорганические соли ртути.

В развитии исследования γ,γ-дихлораллильных соединений ртути [11] синтезирован 1,1-дихлор-3-йодмеркур-2-метилпропен-1 взаимодействием 1,1-дихлор-3-йод-2-метилпропена-1 со ртутью при освещении УФ-лучами. Из 1,1-дихлор-3-йодмеркур-2-метилпропена-1 при действии влажной окиси серебра с последующей нейтрализацией разбавленными кислотами получены $CCl_2{=}C(CH_3)CH_2HgCl$ и $CCl_2{=}C(CH_3)CH_2HgBr$. Реакции 3-йодмеркур-1,1-дихлорпропена-1 с хлором или бромом подтвердили его аллильное строение. В первом случае был получен 1,1,3-трихлопропен-1, во втором — 1,1-дихлор-3-бромпропен-1

$$CCl_2 = CHCH_2HgJ + Hal_2 \rightarrow CCl_2 = CHCH_2Hal + HgJHal. \quad (9)$$

Как и многие алифатические ртутноорганические соединения [13], γ,γ-дихлораллильные меркургидроксиды образуют с сероуглеродом в присутствии щелочи ксантогенаты, что было показано на примере 3-оксимеркур-2-метил-1,1-дихлопропена-1

$$CCl_2 = C(CH_3)CH_2HgOH + CS_2 + CH_3OH \xrightarrow{NaOH}$$
$$\rightarrow CCl_2 = C(CH_3)CH_2HgSCSOCH_3 + H_2O \quad (10)$$

Ксантогенат $CCl_2 = C(CH_3)CH_2HgSCSOCH_3$ настолько нестоек, что уже в течение нескольких часов полностью разлагается с образованием неплавкой массы, содержащей ртуть.

Сопоставление данных, полученных ранее [11] и в настоящей работе, показывает, что γ,γ-дихлораллильные соединения ртути в своем отношении к различным химическим реагентам не выходят за пределы, общие всем алифатическим соединениям ртути, и во многом напоминают поведение своих аллильных аналогов [14—17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие HCN на бромистую трихорметилртуть. В раствор 1,1 *г* бромистой трихлорметилртути в 10 *мл* метанола пропущен в течение часа цианистый водород (из $KCN + H_2SO_4$). Реакционная масса при разбавлении трехкратным количеством воды не выделила никакого осадка. При упаривании раствора в вакууме досуха получено 0,7 *г* (теоретическое количество по уравнению 11) $Hg(CN)_2$, выделяющей при действии соляной кислоты HCN. В отдельной пробе качественной реакцией с пиридином и щелочью [12] открыт хлороформ

$$CCl_3HgBr + 2HCN \rightarrow Hg(CN)_2 + HCCl_3 + HBr. \quad (11)$$

Реакция йодистой трихлорметилртути с KJ. 0,43 *г* (0,96 *мМ*) йодистой трихлорметилртути растворено при перемешивании в нагретом до 50° растворе 0,50 *г* (3 *мМ*) KJ в 5 *мл* воды. Наблюдалось выделение йода (пожелтение раствора, посинение крахмальной бумаги), и появился запах йодоформа. К полученному раствору прибавлено 2 *мл* концентриро-

ванного аммиака*, выпавший бурый осадок отфильтрован, высушен и взвешен. Выход 0,27 *г*, 97% от введенной в реакцию ртути

$$CCl_3HgJ + 3KJ + H_2O \rightarrow HCCl_3 + KOH + K_2HgJ_4. \quad (12)$$

Действие цианистого калия на бромистую трихлорметилртуть. а) 0,33 *г* (5 *мМ*) KCN растворено в 1 *мл* воды, раствор разбавлен 4 *мл* теплого этилового спирта. К полученному реактиву прибавлен раствор 1,00 *г* (2,5 *мМ*) бромистой трихлорметилртути в 3 *мл* этилового спирта. Реакционная смесь охлаждена до 0°, к ней прибавлено при перемешивании 4 *мл* эфира и спустя полчаса осадок отфильтрован и высушен в вакууме. Вес осадка после сушки 0,99 *г* — 92,5% теоретического количества, рассчитанного по уравнению (13) для суммы $Hg(CN)_2 + KBr + KOH$. В фильтрате цветной реакцией [12] обнаружен хлороформ

$$CCl_3HgBr + 2KCN + H_2O \rightarrow Hg(CN)_2 + HCCl_3 + KBr + KOH. \quad (13)$$

б) Опыт проведен так же, вплоть до растворения в воде отфильтрованного осадка $Hg(CN)_2 + KBr + KOH$. К раствору прибавлен 1 *мл* пиридина, выпавший осадок комплекса цианистой ртути с пиридином отфильтрован и перекристаллизован из спирта; т. пл. 128°. Температура плавления смешанной пробы с комплексом, приготовленным из заведомой цианистой ртути, 128—129°.

Взаимодействие бромистой трихлорметилртути с амальгамой кадмия. 3 *г* свежеосажденного кадмия растерто под слоем 2*N* H_2SO_4 со 100 *г* металлической ртути, нагретой до 50°; полученная амальгама промыта водой, освобождена от влаги при помощи фильтровальной бумаги и смешана в кварцевом сосуде с раствором 2,2 *г* бромистой трихлорметилртути в 5 *мл* ацетона. Реакционная смесь нагрета в течение 8 час. при 70—80° в лучах ртутной лампы при энергичном размешивании, а затем экстрагирована эфиром в аппарате Сокслета. Выпавший при упаривании осадок $CdBr_2$ (0,74 *г*, 98% по уравнению 3) отфильтрован от маслянистой густой жидкости, из которой экстракцией петролейным эфиром было извлечено 0,50 *г* (76% по уравнению 3) гексахлорэтана (т. пл. 186° в запаянном капилляре). Смешанная проба плавления с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала.

Реакция бромтрихлорметана с амальгамой натрия. К амальгаме натрия (из 0,6 *г* Na и 100 *г* Hg) прибавлено малыми порциями при непрерывном встряхивании 5 *г* бромтрихлорметана в 1 *мл* ацетона. Заметно разогревшаяся смесь оставлена на 6 час., после чего дважды экстрагирована теплым эфиром; эфирная вытяжка упарена досуха, твердый остаток (2,4 *г*) растворен в 5 *мл* бензола и хроматографирован на Al_2O_3 с использованием в качестве элюэнтов бензола и хлороформа. Из элюата выделено 0,94 *г* бромистой трихлорметилртути с т. пл. 164° (смешанная проба с заведомой CCl_3HgBr, т. пл. 164—165°) и 1,3 *г* гексахлорэтана. Найдено: С 10,02; 10,15; Cl 89,41; 89,62%. C_2Cl_6. Вычислено: С 10,15; Cl 89,85%.

Взаимодействие дифенилртути с бромтрихлорметаном. Раствор 0,15 *г* дифенилртути и 0,30 *г* свежеперегнанного бромтрихлорметана в 5 *мл* бензола нагрет в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 15 мин. После охлаждения реакционной смеси выпавший осадок бромистой фенилртути отфильтрован, промыт 1 *мл* холодного эфира и высушен в токе воздуха. Вес полученной бромистой фенилртути 0,13 *г* (87%), т. пл. 276°, депрессии температуры плавления в смешанной пробе с заведомым образцом не дает.

Реакция бромистой трихлорметилртути с бромистым фенилмагнием. Реактив Гриньяра из 6,3 *г* (0,04 *М*) бромбензола прибавлен по каплям

* Реакция Несслера.

при перемешивании и охлаждении ледяной водой к раствору 1,6 *г* (0,04 *М*) бромистой трихлорметилртути в 100 *мл* абсолютного эфира. Реакционная смесь оставлена на 3 часа при ~20°, затем подвергнута кипячению в течение часа. После разложения водой эфирный слой отделен *, профильтрован, высушен над Na_2SO_4 и упарен досуха в вакууме при обычной температуре. Остаток растворен в бензоле и хроматографирован на Al_2O_3. С бензолом последовательно выделено 0,38 *г* $C_6H_5HgCCl_3$ (24% от введенной в реакцию ртути); т. пл. 114—116°; 0,03 *г* неидентифицированного ртутьсодержащего вещества, т. пл. 130° и 0,32 *г* C_6H_5HgBr (22% от введенной в реакцию ртути), т. пл. 276°. Смешанная проба с заведомой C_6H_5HgBr имеет т. пл. 275—276°. Найдено: С 21,02, 20,84; Н 1,22; 1,13; Cl 26,11; 26,43%. $CCl_3HgC_6H_5$. Вычислено: С 21,23; Н 1,27; Cl 26,79%.

Получение трихлорметилбромметилртути. К охлажденному до 0° раствору 2 *г* (0,005 *М*) бромистой трихлорметилртути в 10 *мл* смеси ацетона с эфиром 1 : 1 прилито по каплям 12 *мл* 1,9%-ного эфирного раствора диазометана, реакционная смесь испарена досуха в струе воздуха при обычной температуре, остаток растворен в 2 *мл* кипящего хлороформа. При охлаждении выпало 0,50 *г* не вступившей в реакцию бромистой трихлорметилртути с т. пл. 162—163°. Фильтрат упарен досуха, остаток CCl_3HgCH_2Br перекристаллизован из 1 : 1 смеси бензола с петролейным эфиром. Выход 1,20 *г* (58% от теорет.), т. пл. 92,5°. Найдено: С 6,37; 6,41; Н 0,51; 0,54; Cl 25,62; 25,60%. CCl_3HgCH_2Br. Вычислено: С 5,82; Н 0,49; Cl 25,76.

Получение хлористой бромметилртути. Раствор 0,5 *г* трихлорметилбромметилртути в 5 *мл* метанола обработан избытком концентрированной HCl и нагрет на кипящей водяной бане в течение 2 мин. Выпавший при разбавлении охлажденного раствора водой осадок хлористой бромметилртути отфильтрован ** и перекристаллизован из спирта и хлороформа. Выход 0,3 *г* (75% от теорет.); т. пл. 118—120°. Найдено: С 3,94; 3,98; Н 0,72; 0,79; Cl 11,30%. $BrCH_2HgCl$. Вычислено: С 3,64; Н 0,61; Cl 10,74%.

Синтез 1,1-дихлор-3-йод-3-метилпропена-1. 1,1-Дихлор-3-йод-2-метилпропен-1 получен описанным ранее способом [11] из 20,2 *г* (0,137 *М*) 1,1,3-трихлор-2-метилпропена-1. 1-Дихлор-3-йод-2-метилпропен-1 — светло-желтая, быстро темнеющая жидкость; т. кип. 77° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5920; выход 12,1 *г*; 35,4% от теорет. Найдено: С 19,49; 19,49; Н 2,05; 2,02%. $C_4H_5Cl_2J$. Вычислено С 19,15; Н 2,01%.

Синтез 1,1-дихлор-3-йодмеркур-2-метилпропена-1. 1,1-Дихлор-3-йодмеркур-2-метилпропен-1 получен аналогично 1,1-дихлор-3-йодмеркурпропену-1 [11] из 10 *г* 1,1-дихлор-2-йод-2-метилпропена-1 и 50 *г* Hg; выход 15,7 *г* (87% от теорет.); т. пл. 101—102°. Найдено С 10,65; 10,78; Н 1,02; 0,98; Cl 15,72; 15,90%. $C_4H_5Cl_2HgJ$. Вычислено: С 10,64; Н 1,12; Cl 15,70%.

Получение 1,1-дихлор-3-хлормеркур-2-метилпропена-1 и 1,1-дихлор-3-броммеркур-2-метилпропена-1. 1,1-Дихлор-3-хлормеркур-2-метилпропен-1 с т. пл. 127° и 1,1-дихлор-3-броммеркур-2метилпропен-1 с т. пл. 104° синтезированы аналогично $CCl_2 = CHCH_2HgCl$ и $CCl_2 = CHCH_2HgBr$ [11] с выходом соответственно 89 и 69%. Найдено: С 13,75; 13,77; Н 1,47; 1,28; Cl 29,69; 29,56%. $C_4H_5Cl_3Hg$. Вычислено: С 13,35; Н 1,40; Cl 29,54%. Найдено: С 11,75; 11,61; Н 1,50; 1,43; Br 20,30; 20,43%. $C_4H_5Cl_2BrHg$. Вычислено: С 11,88, Н 1,25; Br 19,75%.

Действие хлора на 3-йодмеркур-1,1-дихлорпропен-1. В раствор 8 *г* (0,018 *М*) 3-йодмеркур-1,1-дихлорпропена-1 в 50 *мл* хлороформа при перемешивании и охлаждении ледяной водой пропущен хлор до окончания поглощения (~4 *л*), осадок отфильтрован, фильтрат промыт водой, высушен над $CaCl_2$ и перегнан при 758 *мм*. Выделена фракция (1,1,3-три-

* 1 *мл* эфирного слоя обработан пиридином, 10%-ным NaOH и нагрет до кипения. Появилось красное окрашивание, свидетельствующее о наличии среди продуктов реакции хлороформа [12].

** В фильтрате цветной реакцией [12] обнаружен хлороформ.

хлорпропен-1) с т. кип. 130—132°; n_D^{20} 1,4929; d_4^{20} 1,3932; выход 1,2 *г* (41,5% от теорет.). Литературные данные для 1,1,3-трихлорпропена-1 [18]: т. кип. 131—133° (760 *мм*); d_4^{20} 1,3940; n_D^{20} 1,4938.

Реакция 3-йодмеркур-1,1-дихлорпропена-1 с бромом. К раствору 13 *г* (0,029 *М*) 3-йодмеркур-1,1-дихлопропена-1 в 50 *мл* хлороформа при непрерывном встряхивании прибавлен небольшими порциями раствор 4,8 *г* (0,03 *М*) брома в 10 *мл* хлороформа. Осадок отфильтрован, из раствора отогнан хлороформ, остаток дважды перегнан в вакууме. Получено 3,3 *г* (58,5%) 1,1-дихлор-3-бромпропена-1 с т. кип. 45—46° (13 *мм*); n_D^{20} 1,5330; d_4^{20} 1,7952. Найдено: С 18,72; 18,72; Н 1,69; 1,66%; *MR* 32,83; $C_3H_3BrCl_2F$. Вычислено: С 18,98; Н 1,59%; *MR* 33,07.

Получение метилксантогената 3,3-дихлоризобутен-2-ил-ртути. К раствору 3-оксимеркур-1,1-дихлор-2-метилпропена-2, полученному взаимодействием 0,9 *г* 3-йодмеркур-1,1-дихлор-2-метилпропена-2 с влажной окисью серебра (из 0,34 *г* $AgNO_3$) в метаноле, прибавлен раствор 0,05 *г* NaOH в 5 *мл* метанола и 2 *мл* сероуглерода. После 10-минутного перемешивания из реакционной массы отогнан в вакууме сероуглерод вместе с одной третью спирта. Остаток охлажден до —20°; осадок отфильтрован и перекристаллизован из смеси хлороформ: метанол (1 : 1). Выход CH_3O — —$CSSHgCH_2C(CH_3) = CCl_2$ 0,6 *г* (52,6% от теорет.); т. пл. 76° (с разложением). Найдено С 16,27; 16,15; Н 1,61; 1,81%. $C_6H_8Cl_2S_2OHg$. Вычислено: С 16,69; Н 1,86 %.

ВЫВОДЫ

1. Трихлорметильные соединения ртути реагируют с цианистым водородом, цианистым калием и йодистым калием как неорганические соли ртути. По отношению к щелочи и диазометану они ведут себя как типичные ртутноорганические соединения. С реактивом Гриньяра трихлорметильные соединения ртути реагируют двояким образом — как соли и как ртутноорганические соединения.

2. Реакция бромтрихлорметана с амальгамой натрия протекает с образованием бромистой трихлорметилртути, а не бис-трихлорметилртути.

3. Из 1,1-дихлор-3-йод-2-метилпропена-1 получен 1,1-дихлор-3-йодмеркур-2-метилпропен-1. Изучены некоторые его химические свойства.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
12.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и Г. Повх, Ж. общ. химии 4, 958 (1934).
2. E. Buchner, Ber. 28, 315 (1895).
3. Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов и Ф. А. Токарева, Ber. 69, 2019 (1936), Ж. общ. химии 7, 262 (1937).
4. P. Pfeifer, H. Jäger, Ber. 80, 1 (1947).
5. P. Pfeifer, R. Schulze-Bentrop, K. H. La-Roche, E. Smitz, Ber. 85, 232 (1952).
6. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и А. С. Лосева, Докл. АН СССР 111, 835 (1956); А. С. Лосева, Диссертация МГУ, 1957.
7. J. Sakurai, J. Chem. Soc. 39, 485 (1881).
8. L. Hellerman, M. D. Newman, J. Amer. Chem. Soc., 54, 2859 (1932).
9. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, М.— Л., 1956.
10. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Успехи химии 25, 665 (1956); Quart Rews 10, 330 (1956).
11. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Ф. К. Величко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, 44.
12. Snell, Snell, Colorimetric metods of analysis 3, N. Y.—L., 1955, стр. 511.
13. J. A. Koten, R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 46, 2764 (1924).
14. A. Oppenheim, Ber. 4, 669 (1871).
15. E. Linnemann, Ann. Suppl. 3, 257 (1865).
16. E. Linnemann, Liebigs Ann. Chem. 140, 180 (1866).
17. K. V. Vijayaraghavan, J. Indian Chem. Soc. 17, 589 (1940).
18. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук 1951, 505.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

В. Ф. МИРОНОВ и В. В. НЕПОМНИНА

ВЛИЯНИЕ ХЛОРСИЛИЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОДВИЖНОСТЬ АТОМА ХЛОРА В β-ХЛОРАЛКИЛСИЛАНАХ ПРИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ ИХ ХИНОЛИНОМ

Под β-распадом (β-отщеплением) в органической химии кремния понимается поведение в ряде реакций разнообразных соединений с какой-либо функциональной группой у β-углеродного атома, которое сопровождается выделением олефина [1—4]

$$\diagdown\!\!-Si-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \rightarrow \diagdown\!\!-Si- + \overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{}}C=C\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{}} + X^-.$$

Особенно подробно изучены β-кремнегалогениды, т. е. соединения, в которых X = Hal [1,5]. β-Кремнехлориды $Cl_nR_{3-n}Si-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl$ претерпевают β-распад под действием разнообразных нуклеофильных и электрофильных реагентов, а также при термическом воздействии. Склонность к термическому β-распаду постепенно возрастает при замене атомов хлора у кремния на алкильные радикалы. Например, $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ выдерживает температуру до 500° [6], а $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2Cl$ распадается при комнатной температуре [1]

$$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2Cl \rightarrow (C_2H_5)_3\,SiCl + CH_2 = CH_2.$$

В то же время под действием щелочи и других реагентов имеет место обратная закономерность. Так, Соммер [1, 7] определил, что при замене на алкил одного атома хлора у кремния склонность молекулы к β-распаду уменьшается примерно в 10 раз. Помимо β-распада β-кремнехлориды способны и к иным реакциям, например к отщеплению HCl и образованию соответствующего кремнеолефина. При действии хинолина на $Cl_3SiCH_2 \cdot CH_2Cl$ образуется ~50% $Cl_3SiCH = CH_2$ наряду с небольшими количествами $SiCl_4$ [1, 6, 8]. Наличие $SiCl_4$ можно отнести за счет реакции β-распада. Однако Агри [6] отметил, что при этой реакции не выделяется совершенно этилена и, следовательно, образование $SiCl_4$ не может быть отнесено за счет реакции β-распада. Впрочем, надо учитывать, что этилена в этой реакции должно образовываться очень мало и пропорционально количеству $SiCl_4$, который из-за незначительных количеств даже не всегда отмечается в данной реакции [9], и поэтому уловить этилен Агри, по-видимому, не удалось.

В настоящей работе мы провели дегидрохлорирование хинолином $CH_3Cl_2SiCH_2CH_2Cl$ и идентифицировали эквивалентные количества как CH_3SiCl_3, так и $CH_2 = CH_2$ (продукты β-распада).

В работе Петрова, Пономаренко и Соколова [9] проведено дегидрохлорирование хинолином соединений ряда $Cl_nR_{3-n}SiCH_2CH_2Cl$ и отмечено образование помимо $Cl_nR_{3-n}SiCH = CH_2$ также и продуктов β-распада, т. е. $Cl_{n+1}SiR_{3-n}$ в количествах, увеличивающихся при уменьшении n. Следует отметить, что в этой работе, в основном, применялись не чистые β-кремнехлориды, а в смеси с α-кремнехлоридами. Последние под дей-

ствием хинолина * также могут как дегидрохлорироваться, так и образовывать добавочные количества $Cl_{n+1}R_{3-n}Si$ (формально продукты β-распада), что затемняет полученные результаты и затрудняет сделать какие-либо выводы. Проведенное нами дегидрохлорирование некоторых подобных индивидуальных β-кремнехлоридов не позволило сделать заключение о влиянии хлорсилильных групп (Cl_nSi) на подвижность β-хлора при действии хинолина, так как почти во всех случаях выход винилсиланов был ~ 50%.

Продолжая наше исследование по выявлению закономерностей реакции дегидрохлорирования кремнеорганических соединений, мы в настоящей работе установили, что разнообразные β-кремнехлориды можно разбить на две большие группы по признаку, дегидрохлорируются они диэтиланилином или нет. Например, $Cl_3SiCHClCH_2Cl$, $Cl_3SiCH_2CHCl_2$, $Cl_3SiCCl_2 \cdot \cdot CH_3$, $Cl_3SiCHClCH_2SiCl_3$ легко дегидрохлорируются диэтиланилином, правда, с выходами несколько меньшими, чем при использовании хинолина. В то же время такие соединения, как $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$, Cl_3SiCH_2CHCl-CH_3, легко дегидрохлорирующиеся хинолином, диэтиланилином не дегидрохлорируются вовсе. Следовательно, можно считать, что в соединениях первой группы β-хлор значительно более подвижен в реакциях отщепления, чем в соединениях второй группы.

Что касается относительной реакционноспособности соединений $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ и $Cl_3SiCH_2CHClCH_3$, то полученные результаты при их дегидрохлорировании хинолином (выход кремнеолефинов ~50%) не позволяют сделать заключение об относительной подвижности β-хлор-атома. Поэтому для оценки их реакционной способности мы решили дегидрохлорировать смесь указанных β-кремнехлоридов, но количеством хинолина, достаточным для дегидрохлорирования одного лишь из β-кремнехлоридов.

В результате этого опыта был выделен лишь один $Cl_3SiCH = CHCH_3$, а $Cl_3SiCH = CH_2$ не удалось обнаружить даже следов. Полученные результаты можно было ожидать, так как известно, что в алифатическом ряду вторичные хлориды дегидрохлорируются легче первичных. При дегидрохлорировании в подобных условиях смеси $Cl_3SiCHCH_2Cl$ и $C_2H_5Cl_2Si \cdot CH_2CH_2Cl$ получился результат несколько неожиданный. Винилтрихлорсилана образовалось 49,8%, а винилэтилдихлорсилана — 24,4%. В двух последующих подобных опытах были обработаны хинолином смеси $(C_2H_5)_2 \cdot \cdot ClSiCH_2CH_2Cl + Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ и $C_6H_5Cl_2SiCH_2CH_2Cl + Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ Во всех случаях $Cl_3SiCH = CH_2$ образуется в преобладающих количествах, чем соответствующие алкил(арил)винилхлорсиланы.

На основании полученных результатов можно сделать заключение, что в ряду соединений $Cl_n R_{3-n} SiCH_2CH_2Cl$ увеличение n ослабляет связь C—Cl и способствует отщеплению HCl под действием хинолина. Надо полагать, что отмеченная закономерность является общей как для β-кремнехлоридов, так и для α-кремнехлоридов, так как обработка смеси Cl_3SiCH-$ClCH_3$ и $(CH_3)_3SiCHClCH_3$ хинолином привела к образованию лишь $Cl_3SiCH = CH_2$ (12%), а $(CH_3)_3SiCHClCH_3$ возвратился весь неизмененным. $(C_2H_5)_3SiCHClCH_3$ также заметно хуже дегидрохлорируется хинолином, чем $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$. Интересно отметить, что если $C_2H_5Cl_2SiCH_2$-CH_2Cl хинолином довольно легко дегидрохлорируется и образует с выходом ~50% $C_2H_5Cl_2SiCH = CH_2$, то

$$Cl_2Si\left\langle\begin{matrix} CH_2 - CHCl \\ \quad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}\right.$$

как под действием хинолина, так и диэтиланилина претерпевает в

* Например $Cl_3SiCHClCH_3$ [6] под действием хинолина помимо $Cl_3SiCH = CH_2$ образует $SiCl_4$ в количествах в 7—10 раз больших, чем в подобных условиях $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$, а $(C_2H_5)_2ClSiCHClCH_3$ [5] дегидрохлорируется хинолином до $(C_2H_5)_2 \cdot \cdot ClSiCH = CH_2$ с выходом 31%.

основном расщепление одной из связей Si—C и образует $Cl_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$. Примесь $Cl_2Si\langle\begin{smallmatrix}CH=CH\\|\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}$ образуется в небольших количествах, что было обнаружено после метилирования указанной смеси и подтверждено изучением спектров комбинационного рассеяния света*

$$Cl_2Si\langle\begin{matrix}CH_2-CHCl\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix} \xrightarrow{\text{хинолин}}$$

$$\rightarrow \left.\begin{matrix}Cl_3SiCH_2CH_2CH=CH_2\\ Cl_2Si\langle\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ CH_2\quad CH_2\end{matrix}\end{matrix}\right\} \xrightarrow{CH_3MgCl} \begin{matrix}(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH=CH_2\\ (CH_3)_2Si\langle\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\end{matrix}$$

Далее мы лишний раз убедились [10], что γ-кремнехлориды ($Cl_nR_{3-n}SiCH_2CH_2CH_2Cl$ и $Cl_nR_{3-n}SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$, где $n = 3$ и 2) ни диэтиланилином, ни хинолином совершенно не дегидрохлорируются**. Следовательно, подвижность единичного атома хлора в алкильной цепи кремнеорганического соединения при дегидрохлорировании хинолином определяется в основном местом его положения относительно атома кремния. Легкость отщепления HCl находится в порядке $\beta > \alpha > \gamma$-положений хлора относительно атома кремния. Впрочем, эти данные относятся ко вторичным α-кремнехлоридам и первичным γ-кремнехлоридам. С целью получения вторичного γ-кремнехлорида мы прохлорировали SO_2Cl_2 бутилтрихлорсилан, однако четко разделить α-, β-, γ- и δ-хлорбутилтрихлорсиланы нам не удалось, так как при дегидрохлорировании хинолином фракции, соответствующей β-хлорбутилтрихлорсилану, была получена смесь трех соединений: $Cl_3SiCH=CHCH_2CH_3$, $Cl_3SiCH_2CH=CHCH_3$, $Cl_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$. Этот результат обусловлен, вероятно, примесью γ-кремнехлорида к β-изомеру, так как в предыдущей работе мы установили, что β-кремнехлориды отщепляют HCl с образованием лишь α-кремнеолефинов [11].

В заключение отметим, что при синтезе исходных соединений ряда $RSiCl_3$ ($SiCl_4$ + Hal MgR→ $RSiCl_3$) мы обнаружили, что применение RCl имеет большие преимущества перед RBr как в смысле увеличения выходов, так и в смысле резкого уменьшения необходимых количеств эфира и легкости отфильтровывания магниевых солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изопропилтрихлорсилан $Cl_3SiCH(CH_3)_2$. Из 830 *г* изопропилхлорида и 250 *г* магния, помещенных в 1,3 *л* эфира, приготовлен i-C_3H_7MgCl. Полученный i-C_3H_7MgCl добавляется при энергичном размешивании к 2050 *г* четыреххлористого кремния с такой скоростью, чтобы содержимое колбы слегка кипело. На следующий день жидкость отфильтровывается от магниевых солей, которые промываются свежим эфиром. После отгонки от фильтрата эфира жидкий остаток перегнан на колонке. Полу-

---

* Снятие спектров и их интерпретация были проведены Ю. П. Егоровым, за что мы приносим ему искреннюю благодарность.

** Пиперидин, как мы обнаружили при кипячении, легко отщепляет HCl от этих соединений с образованием соответствующих аллилсиланов. При дегидрохлорировании таким образом достаточно брать всего 5% пиперидина от веса γ-кремнехлорида.

чено 1007 *г* изопропилтрихлорсилана с т. кип. 119—120°, выход 53%; тяжелый остаток весит 66 *г*. Применение в аналогичном синтезе бромистого изопропила [12] потребовало бы в полтора-два раза больше эфира, однако в этом случае магниевые соли очень трудно отфильтровываются. Указанное наблюдение относится также и к синтезу бутил- и пропилтрихлорсиланов.

Бутилтрихлорсилан $Cl_3SiCH_2CH_2CH_2CH_3$. К 900 *г* $SiCl_4$, помещенным в двухлитровой колбе, постепенно при размешивании прибавлен n-C_4H_9MgCl, приготовленный в 1 *л* эфира из 100 *г* Mg, и 440 *г* хлористого бутила. На следующий день после обычной обработки получено на колонке 450 *г* бутилтрихлорсилана с т. кип. 147—149°; выход 72%.

Этилметилдихлорсилан $Cl_2SiCH_3(C_2H_5)$. К 700 *г* CH_3SiCl_3, помещенным в двухлитровую колбу, при размешивании прилит эфирный раствор C_2H_5-MgBr, приготовленный в 0,8 *л* эфира из 73 *г* Mg и 400 *г* бромистого этила. На следующий день после обычных обработок получено 256 *г* метилэтилдихлорсилана с т. кип. 100—102°; n_D^{20} 1,4192; d_4^{20} 1,0047; выход 60%.

Тетраметилендихлорсилан [13] $Cl_2Si\langle CH_2-CH_2 / CH_2-CH_2 \rangle$ (цикл). К 508 *г* $SiCl_4$ и 200 *мл* эфира, помещенных в двухлитровую колбу, при размешивании и охлаждении прилит эфирный раствор $BrMg(CH_2)_4MgBr$, приготовленный в 1,2 *л* эфира из 100 *г* Mg и 500 *г* $Br(CH_2)_4Br$. На следующий день содержимое колбы кипятилось на водяной бане в течение 7 час. Далее магниевые соли отфильтрованы и промыты свежим эфиром. Эфир от фильтрата отогнан, а жидкий остаток перегнан на колонке. Получено 166 *г* тетраметилендихлорсилана с т. кип. 139—141°; выход 55%.

α-Хлорэтилметилдихлорсилан $CH_3ClCHSi(CH_3)Cl_2$ **и β-хлорэтилметилдихлорсилан** $ClCH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$. Смесь, состоящая из 256 *г* метилэтилдихлорсилана, 289 *г* хлористого сульфурила и 1 *г* перекиси бензоила, подогревается в течение 3 час., так чтобы выделение газов происходило непрерывной цепочкой пузырьков. После прекращения выделения газов жидкость разогнана на колонке. Получено: 1) 22,4 *г* исходного $CH_3(C_2H_5)SiCl_2$ с т. кип. 112°; 2) 67,1 *г* α-хлорэтилметилдихлорсилана с т. кип. 136,2° (744 *мм*); n_D^{20} 1,4499; d_4^{20} 1,2317; найдено *MR* 38,73; вычислено *MR* 39,01; 3) 138,7 *г* β-хлорэтилметилдихлорсилана с т. кип. 157° (744 *мм*); n_D^{20} 1,4399; d_4^{20} 1,2608; найдено *MR* 38,56; вычислено *MR* 39,01; 4) 41,1 *г* дихлорэтилметилдихлорсилана с т. кип. 183—185°; n_D^{20} 1,1813; d_4^{20} 1,3843. В остатке 11 *г* смолы.

β-Хлорэтилметилдихлорсилан, подобно $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ [14], при титровании 0,1 *N* щелочью оттитровывает помимо хлоров у кремния также β-хлоратом.

β-Хлор (тетраметилен) дихлорсилан $Cl_2Si\langle CH_2-CHCl / CH_2-CH_2 \rangle$ (цикл). В колбу прибора для хлорирования [15] помещено 405 *г* $Cl_2Si\langle CH_2-CH_2 / CH_2-CH_2 \rangle$ (цикл). Когда температура в колбе достигла 185°, на что потребовалось 18 час., хлорирование прекращено. На колонке выделено 245 *г* β-хлортетраметилендихлорсилана с т. кип. 184,2° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4949; d_4^{20} 1,3330; найдено *MR* 41,45; вычислено *MR* 41,31; выход 73%. Литературные данные [16]: т. кип. 184,2°; n_D^{20} 1,4879; d_4^{20} 1,3248.

Хлорирование и последующее дегидрохлорирование и метилирование бутилтрихлорсилана

Хлорирование. Смесь, состоящая из 551 *г* $Cl_3SiCH_2CH_2CH_2CH_3$, 470 *г* SO_2Cl_2 и 0,7 *г* перекиси бензоила, подогревается так, чтобы выделение газов происходило непрерывной цепочкой пузырьков в склянке Тищенко. Через 6 час., когда выделение газов прекратилось, содержимое колбы перегнано на колонке. Получено 240 *г* нечистого β-хлорбутилтрихлорсилана с т. кип. 180—185° и 227 *г* смеси γ- и δ-хлоридов с т. кип. 195—205°.

Дегидрохлорирование. Из 250-миллилитровой колбы перегоняется до 210° смесь, состоящая из 232 *г* $Cl_3SiC_4H_8Cl$ и 158,4 *г* хинолина. Повторной перегонкой на колонке выделено: 1) 49 *г* вещества с т. кип. 142—144°; n_D^{20} 1, 4532 и 2) 37 *г* вещества с т. кип. 145,7—149°; n_D^{20} 1,4552. Растянутые температуры выкипания указывают на то, что получена смесь бутенилтрихлорсиланов.

Метилирование. К CH_3MgCl, полученному из 47 *г* Mg в 1 *л* эфира, добавлено 89 *г* вещества, полученного в предыдущем опыте. После 5-часового кипячения содержимое колбы разложено водой и после обычных обработок получено на колонке 46,5 *г* вещества, выкипающего при 112—112,5°; n_D^{20} 1,4170; d_4^{20} 0,7327; найдено *MR* 44,02; вычислено *MR* 43,7. Спектр КРС показывает, что полученное вещество состоит из смеси триметилбутенилсиланов с различным положением кратной связи. Найдено: С 65,78; 65,74; Н 12,58; 12,53; Si 21,74; 21,53%. $C_7H_{16}Si$. Вычислено: С 65,54; Н 12,57; Si 21,9%.

Дегидрохлорирование $Cl_2Si\langle$ CH_2-CHCl / CH_2-CH_2 (цикл). Из 250-миллилитровой колбы до 210° перегоняется смесь, состоящая из 135 *г* β-хлор-(тетраметилен)дихлорсилана и 110 *г* хинолина. Повторной перегонкой на колонке выделено 75 *г* вещества с т. кип. 140,7—141°; n_D^{20} 1,4622; d_4^{20} 1,2020. Найдено: С 27,97; 27,83; Н 3,79; 3,68; Cl 52,20; 51,95; Si 15,80; 15,78%. $C_4H_6SiCl_2$. Вычислено: С 31,38; Н 3,95; Cl 46,31; Si 18,34%. $C_4H_7SiCl_3$. Вычислено: С 25,34; Н 3,72; Cl 56,11; Si 14,81%.

Как анализы и спектр КРС, так и дальнейшие превращения показывают, что полученное вещество состоит в основном из $Cl_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$ с примесью $Cl_2Si\langle$ $CH=CH$ / CH_2-CH_2 (цикл).

Метилирование. К CH_3MgCl, полученному из 30 *г* магния в 0,7 *л* эфира, добавляется 72 *г* вещества, полученного в предыдущем синтезе. После 5-часового кипячения и обычных обработок выделено на колонке две фракции: I—с т.кип. 100—106°, 7 *г*, затем переход 3 *г* и II — с т.кип. 110—113°, 14 *г*.

Спектр КРС $(CH_3)_2Si\langle$ $CH=CH$ / CH_2-CH_2 (цикл) фракция I

152 (1), 178 (5ш), 219 (8ш), 237 (1), 334 (1ш), 383 (2), 424 (10), 452 (0), 587 (1), 635 (5), 647 (5), 696 (3ш), 756 (0), 787 (2), 830 (1), 879 (5), 915 (1), 952 (1), 991 (2ш), 1037 (1), 1099 (7), 1143 (2ш), 1194 (2ш), 1228 (1), 1254 (7ш), 1296 (2), 1323 (1), 1380 (1), 1408 (6ш), 1438 (5), 1566 (10), 1642 (2), 2830 (1), 2850 (1), 2896 (10ш), 2911 (1), 2963 (8), 2979 (5), 3030 (5), 3080 (2).

В спектре наблюдаются две частоты кратной связи — 1566 (10) и 1642(2). Положение частоты 1642 $см^{-1}$ указывает на присутствие соединения в очень небольшом количестве (~10%), содержащего связь С = С на конце цепочки $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$. Частота 1566 $см^{-1}$ очень

интенсивна и принадлежит основному продукту строения $(CH_3)_2Si\langle\begin{smallmatrix}CH=CH\\|\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}$. В пользу этого может говорить то, что частота σ (C = C) имеет очень низкую величину, необычную для алкенилсиланов, она ниже даже, чем у винилсиланов (1594 *см*$^{-1}$); ее значение еще ниже, чем наблюдалось у 1,1-диметилциклокремнепентена-3 [17] — 1610 *см*$^{-1}$, что может указывать на α-положение двойной связи относительно атома кремния. В спектре присутствует интенсивная линия 879 *см*$^{-1}$. Линии в этой области присущи пятичленным циклецам [17], например в указанном выше 1,1-диметилциклокремнепентене-3 ее величина составила 915 *см*$^{-1}$, в циклопентене — 896 *см*$^{-1}$ и т. д. Спектр фракции II указывает на то, что она состоит в основном из $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$ [18].

Этилирование. К C_2H_5MgBr, полученному в 0,7 *л* эфира из 54 *г* магния и 300 *г* C_2H_5Br, добавлено 155 *г* смеси $Cl_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$ с $Cl_2Si\langle\begin{smallmatrix}CH=CH\\|\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}$. После кипячения в течение 4 час. и обычных обработок перегонкой на колонке получено 34 *г* $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$ с т. кип. 189°, спектр которого полностью идентичен триэтил-γ-бутенилсилану, полученному ранее [18]. $(C_2H_5)_2Si\langle\begin{smallmatrix}CH=CH\\|\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}$ выделить не удалось.

Винилметилдихлорсилан $CH_2=CHSi(CH_3)Cl_2$. Смесь, состоящая из 85,5 *г* (0,48 *М*) $(CH_3)Cl_2SiCH_2CH_2Cl$ и 62,09 *г* (0,48 *М*) хинолина, медленно перегнана до 158°. Газы проходили через раствор брома в CCl_4. Повторной перегонкой на колонке получено: $(CH_3)Cl_2SiCH=CH_2$, 15 *г* (0,10 *М*) с т. кип. 92°, выход 22%; $(CH_3)Cl_2SiCH_2CH_2Cl$ 10,5 *г* (0,05 *М*), CH_3SiCl_3 — 7 *г* (0,046 *М*). Дибромэтана выделено 1,3 *г*.

Дегидрохлорирование смесей β-кремнехлоридов

I. Из 200-миллилитровой колбы перегоняется медленно до 190° смесь, состоящая из 60 *г* $C_2H_5Cl_2SiCH_2CH_2Cl$, 62,5 *г* $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ и 41 *г* хинолина. Каждого компонента взято по 0,313 *М*. Полученный конденсат перегнан на колонке. Выделено: 1) $Cl_3SiCH=CH_2$ 25,2 *г* (0,150 *М*) с т. кип. 92—95°; выход 49,8%; 2) $C_2H_5Cl_2SiCH=CH_2$ 11,8 *г* (0,076 *М*) с т. кип. 120—123°; выход 24,4%. Исходных β-кремнехлоридов выделено: Cl_3SiCH_2, CH_2Cl 19,2 *г* (0,097 *М*) с т. кип. 150—152° и $C_2H_5Cl_2\cdot SiCH_2CH_2Cl$ 17 *г* (0,089 *М*) с т. кип. 180—182°.

II. Аналогичным образом 22 *г* хинолина (0, 16 *М*) дегидрохлорировалась смесь, состоящая из 30 *г* $(C_2H_5)_2ClSiCH_2CH_2Cl$ и 32 *г* $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ (по 0,16 *М*). На колонке получено $Cl_3SiCH=CH_2$ 12,7 *г* (0,078 *М*); выход 50% и $(C_2H_5)_2ClSiCH=CH_2$ 3 *г* (0,02 *М*); выход 12%. Исходного $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ возвращено 11 *г* (0,05 *М*) с т. кип. 152°.

III. Смесь, состоящая из 79 *г* $C_6H_5Cl_2SiCH_2CH_2Cl$, 65,7 *г* $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ и 43 *г* хинолина (взяты по 0,332 *М*), перегнана до 220°. Повторной перегонкой на колонке получено: $Cl_3SiCH=CH_2$ 23,3 *г* (0,145 *М*); выход 42%, $C_6H_5Cl_2SiCH=CH_2$ 24,1 *г* (0,11 *М*); выход 34%. Исходного $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ получено 19 *г* (0,09 *М*) с т. кип. 152°, а $C_6H_5Cl_2SiCH_2CH_2Cl$ ~13 *г*.

IV. Смесь, состоящая из 36,6 *г* (0,19 *М*) $Cl_3SiCHClCH_3$, 25 *г* (0,19 *М*) $(CH_3)_3SiCHClCH_3$ и 24,6 *г* (0,19 *М*) хинолина, медленно перегнана до 150°. Повторной перегонкой на колонке получен лишь $Cl_3SiCH=CH_2$ 4 *г* (0,025 *М*); выход 13%. Из исходных веществ выделено: $Cl_3SiCHClCH_3$ 26 *г* (0,135 *М*), с т. кип. 134°, $(CH_3)_3SiCHClCH_3$ 25 *г* (0, 19 *М*) (вернулся полностью); т. кип. 116°.

ВЫВОДЫ

1. При дегидрохлорировании хинолином соединений ряда $Cl_nR_{3-n}SiCH_2CH_2Cl$ (где $n = 0$ до 3) отщепление HCl и образование $Cl_nR_{3-n}SiCH=CH_2$ происходит с тем большей легкостью, чем больше n. Соединения типа $Cl_{n+1}R_{3-n}Si$, побочно образующиеся в этой реакции, являются продуктами β-распада.

2. β-Хлоратом в $Cl_3SiCH(Cl)CH_2SiCl_3$ и в α,α-, α,β- и β,β-дихлорэтилтрихлорсиланах значительно более подвижен в реакциях дегидрохлорирования, чем в β-монохлоралкилтрихлорсиланах.

3. Синтезирован 1,1-диметилциклокремнепентен-2

$$(CH_3)_2Si\begin{cases} CH = CH \\ \quad\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{cases}.$$

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Sommer, D. U. Bailej, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2869 (1948).
2. L. H. Sommer, N. S. Marans, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1935 (1950).
3. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Gold, R. E. Vonstrien, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1551 (1947).
4. J. R. Gold, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2874 (1948).
5. L. H. Sommer, D. U. Bailej, G. M. Goldberg, C. E. Buck, T. S. Bje, F. S. Evans, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1613 (1954).
6. C. L. Agre, W. Hilling, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3895 (1952).
7. L. H. Sommer, R. E. Van-Strein, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3056 (1949).
8. D. T. Hurd, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1813 (1945).
9. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 310.
10. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1199.
11. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 550.
12. В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и А. Д. Петров, Докл. АН СССР 104, 865 (1955).
13. А. Ф. Платэ, Н. А. Момма и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР 97, 847 (1954).
14. L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 68, 485 (1946).
15. В. Ф. Миронов и В. А. Пономаренкс, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 199.
16. А. Д. Петров, Н. П. Сметанкина и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1468.
17. А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Н. П. Сметанкина и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 947.
18. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 50.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

Б. Н. ДОЛГОВ, Ю. И. ХУДОБИН и Н. П. ХАРИТОНОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИАЛКИЛСИЛАНОВ С ФЕНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Фенолы, меркаптаны и монокарбоновые кислоты, обладающие кислыми свойствами, в отличие от одноатомных спиртов и аминов, в присутствии щелочных металлов с триалкилсиланами не реагируют [1—3]. Взаимодействие триалкилсиланов с фенолом изучено лишь на примере триэтилсилана под действием смеси йода и алюминия [1].

В настоящей работе изучалась возможность замещения атома водорода, связанного с кремнием, в триалкилсиланах на феноксигруппу в присутствии галогенидов металлов по схеме:

$$R_3SiH + HOC_6H_5 \rightarrow R_3SiOC_6H_5 + H_2.$$

Кроме того, были предприняты попытки установить влияние строения триалкилсиланов на скорость реакции. Нами показано, что триалкилсиланы различного строения реагируют с фенолом под действием малых добавок (0,1—7 мол. %) к исходному триалкилсилану галогенидов металлов. Реакция осуществляется простым нагреванием смеси триалкилсилана, фенола и катализатора. Течение реакции легко контролируется по объему выделяющегося водорода. Образующиеся триалкилфеноксисиланы выделяются фракционированной перегонкой реакционной смеси при обычном или пониженном давлении.

В отсутствие катализаторов, а также в присутствии металлического калия триалкилсиланы с фенолом не реагируют. Так, например, при кипячении метилди-н.бутилсилана с безводным фенолом в колбе из жаростойкого стекла в течение двух суток никакого взаимодействия не наблюдалось. Аналогичный результат получается с добавкой 0,0077 *г-атома* металлического калия.

Экспериментальные данные, полученные нами и приведенные в табл. 1, по взаимодействию метилди-н.бутилсилана с фенолом в присутствии галогенидов металлов позволяют установить некоторые закономерности протекания реакции. Лучшими катализаторами являются галогениды Cr, Co, Ni, Ge, Zn, Sn, Hg. Скорость реакции повышается с увеличением ионного радиуса галогена. Так, при молярном соотношении метилди-н.бутилсилана, фенола и галогенида цинка (0,12 : 0,10 : 0,0077) реакция заканчивается в присутствии фтористого цинка за 2160 мин., хлористого цинка — 585 мин., бромистого цинка — 525 мин. и йодистого цинка — 465 мин. Существенное влияние на скорость реакции оказывает количество катализатора. Например, выделение водорода прекращается при молярном соотношении метилди-н. бутилсилана, фенола (0,12 : 0,10) и хлористого никеля, равном 0,000077 за 30 мин., 0,000385 — 17 мин. и 0,0077 — 5 мин.

Данные, приведенные в табл. 2, по взаимодействию триалкилсиланов различного строения с фенолом в присутствии хлористого никеля показывают, что скорость реакции повышается с температурой кипения триалкилсилана, причем метилди-н. бутилсилан реагирует в 552 раза быстрее,

Таблица 1

Данные опытов по взаимодействию метилди-н. бутилсилана с фенолом в присутствии галогенидов металлов *

№ по пор.	Галогениды металлов	Количество галогенида в мол. % к метилди-н. бутилсилану	Температура реакции в °C	Длительность реакции в минутах	Выход водорода в %	Выход в % $CH_3(n\text{-}C_4H_9)_2SiOC_6H_5$
1	Cu_2Cl_2	6,4	162	2880	0	0
2	$BeCl_2$	6,4	162—164	2880	6	5,6
3	$MgCl_2$	6,4	162—170	4360	13,5	13,2
4	$CaCl_2$	6,4	162	2880	0	0
5	$SrCl_2$	6,4	162—164	2880	6	6
6	$BaCl_2$	6,4	162—163	3045	1,5	1,2
7	ZnF_2	6,4	162—220	2160	100	76,8
8	$ZnCl_2$	6,4	162—245	585	100	93,6
9	$ZnBr_2$	6,4	162—220	525	100	86,4
10	ZnJ_2	6,4	162—220	465	100	88
11	$CdCl_2$	6,4	162—164	2880	7	6,4
12	HgJ_2	1,8	162—220	230	100	90
13	$AlCl_3$**	7,7	162—207	4230	50	49,6
14	$TiCl_4$	6,4	162—220	2880	60	58
15	CCl_4	6,4	162—171	2880	24,5	24
16	$SiCl_4$***	7,7	162—178	2880	26	25,6
17	$GeCl_4$	6,4	162—230	40	100	84
18	$SnCl_2$	6,4	162—245	330	100	95,6
19	$SnCl_4$	6,4	162—245	360	100	95,6
20	$PbCl_2$	6,4	162—179	2880	32	31,2
21	$PbCl_5$	6,4	162—170	2880	10	9,2
22	$SbCl_3$**	7,7	162—210	4230	61	59,2
23	$BiCl_3$	6,4	162—167	2880	8	8
24	$CrCl_3$	6,4	162—230	345	100	92
25	$MnCl_2$	6,4	162—165	2880	6,5	6
26	$FeCl_3$	6,4	162—180	2880	40	39
27	$CoCl_2$	6,4	162—245	25	100	99,2
28	$NiCl_2$	19,2	162—245	5	100	68
29	$NiCl_2$	6,4	162—245	5	100	98
30	$NiCl_2$	3,2	162—230	17	100	92,4
31	$NiCl_2$	0,064	162—230	30	100	96

Молярное соотношение: * 0,12 : 0,1; ** 0,1 : 0,12; *** 0,1 : 0,15.

чем метилдиэтилсилан. Триалкилсиланы, содержащие разные радикалы, взаимодействуют с фенолом быстрее, чем триалкилсиланы с одинаковыми радикалами, а триалкилсиланы, имеющие разветвленные радикалы, — медленнее. Так н.трипропилсилан реагирует с фенолом в 9 раз медленнее, чем метилди-н.бутилсилан, а последний в 24 раза быстрее, чем метилдиизобутилсилан.

Таким образом, изученная нами реакция триалкилсиланов с фенолом, катализируемая галогенидами металлов, позволяет получать триалкилфеноксисиланы высокой степени чистоты с выходом до 98%. Нами синтезировано 16 триалкилфеноксисиланов, 13 из которых описаны впервые; их свойства и данные анализа приведены в табл. 3. Все полученные триалкилфеноксисиланы представляют собой бесцветные жидкости со своеобразным запахом, инертные к щелочным металлам и трудно гидролизуемые водой.

Реакцию триалкилсиланов с фенолом, катализируемую галогенидами металлов, можно считать бимолекулярным нуклеофильным замещением (S_N2 по Ингольцу-Хьюзу), что будет детально освещено в последующих сообщениях.

Таблица 2

Данные опытов по взаимодействию триалкилсиланов с фенолом в присутствии хлористого никеля *

№ по пор.	Исходный триалкилсилан R_3SiH	Температура реакции в °C	Время реакции в минутах	Выход триалкилфеноксисиланов в %
1	$(C_2H_5)_3SiH$	110—237	50	93,3
2	$(n\text{-}C_3H_7)_3SiH$	161—242	45	95,4
3	$(n\text{-}C_4H_9)_3SiH$	180—280	16	95,6
4	$(i\text{-}C_4H_9)_3SiH$	175—260	114	90,8
5	$(i\text{-}C_5H_{11})_3SiH$	180—275	13	97,0
6	$CH_3(C_2H_5)_2SiH$	82—200	2760	93,3
7	$CH_3(n\text{-}C_3H_7)_2SiH$	130—235	19	97,3
8	$CH_3(i\text{-}C_3H_7)_2SiH$	122—230	160	98,3
9	$CH_3(n\text{-}C_4H_9)_2SiH$	155—250	5	98,0
10	$CH_3(i\text{-}C_4H_9)_2SiH$	155—235	120	90,5
11	$CH_3[i\text{-}C_5H_{11})_2SiH$	160—240	9	95,0
12	$C_2H_5(n\text{-}C_3H_7)_2SiH$	150—235	16	97,0
13	$C_2H_5(i\text{-}C_3H_7)_2SiH$	148—230	176	96,6
14	$C_2H_5(n\text{-}C_4H_9)_2SiH$	162—265	4	96,6
15	$C_2H_5(i\text{-}C_4H_9)_2SiH$	169—240	40	96,2
16	$C_2H_5(i\text{-}C_5H_{11})_2SiH$	160—230	6	96,2

* Во всех опытах молярное соотношение $R_3SiH : HOC_6H_5 : NiCl_2 = 0{,}12 : 0{,}10 : 0{,}0077$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триалкилсиланы получены реакцией трихлорсилана, метилдихлорсилана и этилдихлорсилана с соответствующими магнийгалогеналкилами и очищены перегонкой на колонке эффективностью 12 теоретических тарелок (высококипящие в вакууме); их выходы, свойства и данные анализа приведены в табл. 4. Фенол очищался многократной перегонкой на колонке и имел т. кип. 181,2° (760 *мм*); т. пл. 42—42,5°. Четыреххлористый германий получен пропусканием хлористого водорода через смесь, содержащую 125 *мл* 6,5 *N* раствора соляной кислоты и 5 *г* двуокиси германия [4]. После очистки $GeCl_4$ имел т. кип. 83° (760 *мм*); d_4^{20} 1,878. Галогениды металлов — химически чистые препараты, тщательно обезвоженные по общей методике [5].

Все опыты по взаимодействию триалкилсиланов с фенолом проводились в круглодонной двугорлой колбе емкостью 100 *мл*, снабженной обратным холодильником и термометром. Обратный холодильник соединялся со склянкой Тищенко с концентрированной серной кислотой и газометром для собирания водорода. В реакционную колбу помещались триалкилсилан, фенол и катализатор, после чего смесь нагревалась. Контроль производился по температуре кипения смеси и количеству выделяющегося водорода. По окончании реакции триалкилфеноксисилан перегонялся на колонке эффективностью в 12 теоретических тарелок (некоторые триалкилфеноксисиланы перегонялись при этом в вакууме).

Методика определения физических констант и точность их определения описаны ранее [6]. Для определения констант все вещества перегонялись над металлическим натрием на колонке, причем отбирались средние части фракций с постоянной температурой кипения. Молекулярные рефракции вычислялись по Фогелю [7]. Кремний в триалкилфеноксисиланах определялся методом мокрого сожжения смесью дымящей азотной кислоты и олеума. В качестве примера приводим описание типичных опытов.

Таблица 3

Свойства триалкилфеноксисиланов $R_3SiOC_6H_5$

№ по пор.	$R_3SiOC_6H_5$ R_3Si —	Т. кип. в °C при 760 *мм* рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено	Содержание Si в % найдено		Содержание Si в % вычислено
1	$(C_2H_5)_3Si$ —*	243,6	0,9293	1,4880	64,59	64,44	13,47;	13,38	13,48
2	$(n\text{-}C_3H_7)_3Si$ —**	275,0	0,9110	1,4831	78,53	78,38	11,19;	11,18	11,21
3	$(n\text{-}C_4H_9)_3Si$ —***	309,5	0,8975	1,4811	92,77	92,32	9,70;	9,80	9,60
4	$(i\text{-}C_4H_9)_3Si$ —	294,0	0,9018	1,4830	92,32	92,32	9,75;	9,97	9,60
5	$(i\text{-}C_5H_{11})_3Si$ —	317—318	0,8859	1,4765	106,63	106,27	8,34;	8,31	8,39
6	$CH_3(C_2H_5)_2Si$ —	221,2	0,9293	1,4847	59,91	59,79	14,59;	14,56	14,45
7	$CH_3(n\text{-}C_3H_7)_2Si$ —	252,5	0,9114	1,4780	69,08	69,08	12,74;	12,73	12,63
8	$CH_3(i\text{-}C_3H_7)_2Si$ —	250,5	0,9227	1,4850	69,08	69,08	12,57;	12,53	12,63
9	$CH_3(n\text{-}C_4H_9)_2Si$ —	278,9	0,9049	1,4798	78,60	78,38	11,21;	11,16	11,21
10	$CH_3(i\text{-}C_4H_9)_2Si$ —	268,0	0,9038	1,4805	78,79	78,38	11,13;	11,06	11,21
11	$CH_3(i\text{-}C_5H_{11})_2Si$ —	292,2	0,8886	1,4732	87,96	87,68	10,15;	10,07	10,08
12	$C_2H_5(n\text{-}C_3H_7)_2Si$ —	265,9	0,9143	1,4822	73,75	73,73	11,80;	11,82	11,88
13	$C_2H_5(i\text{-}C_3H_7)_2Si$ —	269,4	0,9297	1,4919	73,77	73,73	11,87;	11,86	11,88
14	$C_2H_5(n\text{-}C_4H_9)_2Si$ —	291,6	0,9070	1,4830	83,08	83,03	10,61;	10,67	10,62
15	$C_2H_5(i\text{-}C_4H_9)_2Si$ —	280,7	0,9102	1,4841	83,15	83,03	10,62;	10,54	10,62
16	$C_2H_5(i\text{-}C_5H_{11})_2Si$ —	301,0	0,8952	1,4788	92,64	92,32	9,63;	9,73	9,60

* Литературные данные [1]: т. кип. 243,6° (760 *мм*), d_4^{20} 0,9303; n_D^{20} 1,4880; [8]: т. кип. 145° (20 *мм*); d_4^{20} 0,92,88; n_D^{20} 1,4883.

** Литературные данные [8]: т. кип. 121—122° (1,5 *мм*), d_2^{20} 0,9120; n_D^{20} 1,4837.

*** Литературные данные [8]: т. кип. 145° (3 *мм*); d_4^{20} 0,8993; n_D^{20} 1,4820.

Таблица 4

Свойства триалкилсиланов R_3SiH

№ по пор.	R_3SiH	Т. кип. в °С при 760 *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Найдено в %						Вычислено в %			Выход
					найдено	вычислено	Si		C		H		Si	C	H	в %
1	$(C_2H_5)_3SiH$	108,2	0,7309	1,4121	39,60	39,76		—		—	—		24,15	61,98	13,87	76
2	$(n\text{-}C_3C_7)_3SiH$	173,2	0,7593	1,4276	53,62	53,70	17,43;	17,67	68,01;	67,89	14,31;	14,09	17,74	68,26	14,00	70
3	$(n\text{-}C_4H_9)_3SiH$	222,9	0,7795	1,4380	67,50	67,65	13,78;	13,81	72,15;	71,57	14,21;	14,23	14,01	71,91	14,08	75
4	$(i\text{-}C_4H_9)_3SiH$	205,2	0,7740	1,4332	67,33	67,65	13,89;	14,16	72,15;	71,97	14,39:	14,21	14,01	71,91	14,08	64
5	$(i\text{-}C_5H_{11})_3SiH$	94,4**	0,7860	1,4407	82,10	81,59	11,27;	11,32	74,43;	74,18	14,24;	14,32	11,58	74,29	14,13	72
6	$CH_3(C_2H_5)_2SiH$	78,3	0,7053	1,3984	35,02	35,11	27,47;	27,31	58,55;	58,48	13,75;	13,91	27,47	58,73	13,80	43
7	$CH_3(n\text{-}C_3H_7)_2SiH$	128,8	0,7340	1,4141	44,37	44,41	21,32;	21,41	64,69;	64,83	13,78;	13,43	21,55	64,52	13,92	77
8	$CH_3(i\text{-}C_3H_7)_2SiH$	122,2	0,7364	1,4152	44,33	44,41	21,30;	21,56	64,78;	64,82	14,00;	13,82	21,55	64,52	13,92	69
9	$CH_3(n\text{-}C_4H_9)_2SiH$ *	172,9	0,7545	1,4245	53,61	53,70	17,88;	18,09	68,31;	68,51	14,12;	13,84	17,74	68,26	14,00	80
10	$CH_3(i\text{-}C_4H_9)_2SiH$ *	159,8	0,7537	1,4225	53,45	53,70	17,47;	17,31	68,02;	68,35	14,05;	14,20	17,74	68,26	14,00	73
11	$CH_3(i\text{-}C_5H_{11})_2SiH$ *	199,1	0,7628	1,4294	63,05	63,00	14,62;	14,80	70,86;	71,01	14,02;	14,17	15,07	70,87	14,06	67
12	$C_2H_5(n\text{-}C_3H_7)_2SiH$ *	154,0	0,7510	1,4235	49,00	49,05	19,23;	19,14	66,41;	66,32	14,07;	14,16	19,46	66,57	13,97	78
13	$C_2H_5(i\text{-}C_3H_7)_2SiH$ *	149,0	0,7570	1,4272	48,98	49,05	19,40;	19,53	66,52;	66,70	13,80;	14,05	19,46	66,57	13,97	71
14	$C_2H_5(n\text{-}C_4H_9)_2SiH$ *	194,3	0,7669	1,4320	58,30	58,35	15,98;	15,79	69,41;	69,53	14,27;	14,42	16,29	69,67	14,03	83
15	$C_2H_5(i\text{-}C_4H_9)_2SiH$ *	179,5	0,7629	1,4297	58,34	58,35	16,01;	16,17	69,17;	69,42	14,11;	14,30	16,29	69,67	14,03	72
16	$C_2H_5(i\text{-}C_5H_{11})_2SiH$ *	217,5	0,7729	1,4344	67,59	67,65	13,77;	13,89	72,12;	71,84	14,17;	14,31	14,01	71,91	14,08	81

* Получены впервые.
** При 1 *мм*.

Синтез этилди-н. бутилфеноксисилана. Смесь 20,6 *г* (0,12 *моль*) этил-и-н.бутилсилана, 9,4 *г* (0,1 *моль*) фенола и 1,65 *г* (0,0077 *моль*) четырех-лористого германия нагревалась до полного прекращения выделения одорода (30 мин.), которого выделилось 2,3 *л* при 170—230°. Перегонка родукта реакции дала 24,5 *г* этилди-н.бутилфеноксисилана с т. кип. 91,5—292,5° (761,8 *мм*), т. е. 93% от теорет. После вторичной перегонки тилди-н.бутилфеноксисилан имел т. кип. 291,6° (760 *мм*); d_4^{20} 0,9070; $^{20}_{D}$ 1,4830. Найдено: Si 10,61; 10,67%. $C_{16}H_{28}SiO$. Вычислено: Si 10,62%.

Синтез метилди-н. пропилфеноксисилана. 15,6 *г* (0,12 *моль*) метилди-н. ропилсилана, 9,4 *г* (0,1 *моль*) фенола и 0,5 *г* (0,0037 *моль*) безводного лористого цинка нагревались до полного прекращения выделения во-орода (240 мин.), которого выделилось 2,0 *л*, а температура реакцион-ой смеси повысилась от 145 до 188°. Перегонка продукта реакции дала 7,8 *г* метилди-н.пропилфеноксисилана с т. кип. 252—253,5° (753,6 *мм*), . е. 80,2% от теорет. После вторичной перегонки над металлическим на-рием метилди-н.пропилфеноксисилан имел т. кип. 252,3° (753,6 *мм*); $^{20}_{4}$ 0,9114; n_D^{20} 1,4780. Найдено: Si 12,73; 12,74%. $C_{13}H_{22}SiO$. Вычисле-о: Si 12,63%.

Синтез триизоамилфеноксисилана. Смесь 29,1 *г* (0,12 *моль*) триизо-милсилана, 9,4 *г* (0,1 *моль*) фенола и 1 *г* (0,0077 *моль*) хлористого никеля агревалась при 180—275° до полного прекращения выделения водорода 13 мин.), которого выделилось 2,5 *л*. Перегонка продукта реакции дала 2,5 *г* триизоамилфеноксисилана с т. кип. 318—318,5° (754,5 *мм*), т. е. 7% от теорет. После вторичной перегонки триизоамилфеноксисилан мел т. кип. 163,4° (4 *мм*); d_4^{20} 0,8859; n_D^{20} 1,4765. Найдено: Si 8,34; ,31%. $C_{21}H_{38}SiO$. Вычислено: Si 8,39%.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция фенола с триалкилсиланами различного строе-ия, катализируемая галогенидами металлов. Наиболее пригодными для той реакции являются галогениды Cr, Co, Ni, Ge, Zn, Sn, Hg. Скорость еакции зависит от строения триалкилсилана, количества и природы алогенидов металлов.

2. Реакция триалкилсиланов с фенолом, катализируемая галогени-дами металлов, является простым и удобным методом синтеза триалкил-еноксисиланов, которые образуются с выходом до 98% от теоретиче-кого.

3. Синтезировано 16 триалкилфеноксисиланов (13 из них получены первые) и определены их свойства. В качестве исходных получено 6 триалкилсиланов, 8 из которых описаны впервые.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
12.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, Ж. общ. химии 24, 1178 (1954).
. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, Ж. общ. химии 24, 861 (1954).
. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, Ж. общ. химии 24, 678 (1954).
. Сб. «Неорганические синтезы», ИЛ, 1951, стр. 107.
. Ю. В. Карякин и И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1955.
. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов и Н. П. Запевалова, Уч. Зап. ЛГУ, серия хим. 12, 161 (1953).
. A. J. Vogell, J. Chem. Soc. 1948, 1833; A. J. Vogell, W. T. Cresswell, G. Jeffery, J. Leicester, J. Chem. Soc. 1952, 514.
. E. Akerman, Acta. Chem. Scand. 10, 298 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

В. Ф. КУЧЕРОВ, В. М. АНДРЕЕВ и И. Н. НАЗАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 26. СИНТЕЗ И КОНФИГУРАЦИЯ ШЕСТИ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ 3,4-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Как было установлено ранее [1], каталитическое гидрирование Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот происходит пространственно избирательно, и в результате присоединения водорода с менее экранированной стороны, противоположной карбоксильным группам, легко получаются соответствующие индивидуальные стереоизомеры декалин-1,2-дикарбоновой кислоты.

Исследованные в предыдущем сообщении [2] особенности в поведении стереоизомерных 3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот, связанные прежде всего с легкостью конверсии цикла, делали чрезвычайно интересным изучение пространственной направленности их каталитического гидрирования и других стереоспецифичных превращений для синтеза максимально возможного числа стереоизомеров 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты. С этой целью нами было изучено в первую очередь гидрирование полученных ранее [2] цис-цис-ангидрида (I) и цис-цис-кислоты (II), причем оказалось, что оба эти продукта, так же как и соответствующие бициклические син-цис-изомеры [1], гидрируются пространственно избирательно и, в результате присоединения водорода со стороны, противоположной карбоксильным группам, дают практически количественно индивидуальные цис-цис-цис-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту (III) и отвечающий ей цис-цис-цис-ангидрид (IV)

(I) т.пл. 68° —H_2(Pt)→ (IV) жидкость —H_2O→ (III) т.пл. 188° ←H_2(Pt)— (II) т.пл. 173°

Подобным же образом пространственно избирательно идет каталитическое гидрирование и цис-цис-полуэфира (V) с этерифицированным аксиальным карбоксилом при C_2, давая с хорошим выходом соответствующий цис-цис-цис-полуэфир (VI).

Строение полуэфира (VI) дополнительно было подтверждено путем наращивания углеродной цепи по Арндту-Эйстерту в диэфир 3,4-диметилциклогексан-2-карбокси-1-уксусной кислоты (VII), давший при омылении смесь соответствующих стереоизомерных кислот (VIII), после дегидрирования которой с 20%-ным палладием на угле при 325° и окисления азотной кислотой была получена тримеллитовая кислота (IX), идентичная с заведомым образцом.

(V) т. пл. 115° —H_2(Pt)→ (VI) т. пл. 78° → (VII) жидкость

(VI) —CH_3ONa→ (X) т. пл. 176° —CH_3COCl→ (XI) т. пл. 109°

(VII) → (VIII) т. пл. 160–170° → (IX) т. пл. 218°

В соответствии со своим строением и конфигурацией цис-цис-полуэфир (VI) легко изомеризуется метилатом натрия по аксиальной карбометоксильной группе при C_2, образуя транс-транс-цис-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту (X), дающую кристаллический транс-транс-цис-ангидрид (XI) с т. пл. 109°.

При реакции цис-цис-цис-ангидрида (IV) с метанолом удалось получить изомерный цис-цис-цис-полуэфир (XII), который оказался отличным от описанного выше полуэфира (VI), и должен иметь этерифицированную экваториальную карбоксильную группу при C_1

(IV) жидкость —CH_3OH→ (XII) т. пл. 111° ⇄ (XII, a) —CH_3ONa→ (XIII) т. пл. 184° —CH_3COCl→ (XIV) т. пл. 53°

Как и следовало ожидать, изомеризация цис-цис-цис-полуэфира (XII) метилатом натрия, которая может осуществляться только через его конверсионную форму (XII, а), привела к новой транс-кислоте (XIII), имеющей транс-цис-цис-конфигурацию и дающей при действии хлористого ацетила новый транс-цис-цис-ангидрид (XIV) с т. пл. 53°.

Для синтеза еще одного изомера мы воспользовались термической изомеризацией цис-цис-цис-ангидрида (IV). Как было показано ранее [3], при такой изомеризации должен образоваться более устойчивый цис-транс-цис-изомер (XV), омылением которого была получена цис-транс-цис-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XVI) и ее диэфир (XVII). Такую конфигурацию цис-транс-цис-кислоты (XVI) легко удалось подтвердить тем, что отвечающий ей полуэфир (XVIII), имеющий аксиальную карбометоксильную группу при C_1 и полученный при реакции цис-транс-цис-ангидрида (XV) с метанолом, дал при изомеризации метилатом натрия описанную выше транс-транс-цис-3,4-циклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту (X)

(IV) —210°→ (XV) т. пл. 59° —H_2O→ (XVI) т. пл. 176° → (XVII) жидкость; (XV) —CH_3OH→ (XVIII) т. пл. 124° —CH_3ONa→ (X)

С целью получения других возможных пространственных изомеров 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты, обладающих транс-расположением метильных групп при C_3 и C_4, нами было подробно изучено каталитическое гидрирование ангидрида цис-транс-3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XIX). В отличие от описанного выше цис-цис-ангидрида (I) и изученного ранее бициклического анти-цис-изомера [1], цис-транс-ангидрид (XIX), в котором менее выражено экранирующее влияние карбоксильных групп, гидрируется пространственно неизбирательно. В результате присоединения водорода по обоим возможным направлениям при гидрировании цис-транс-ангидрида (XIX) получается смесь (в соотношении 1 : 2) описанного выше цис-транс-цис-ангидрида (XV) и нового кристаллического цис-транс-транс-ангидрида (XX), при омылении которого была получена цис-транс-транс-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XXI), отличная от всех описанных выше.

(XIX) —H_2(Pt)→ (XX) + (XV)

Как видно из приведенных моделей, образование цис-транс-транс-ангидрида (XX) отвечает присоединению водорода со стороны, противоположной экранирующим карбоксильным группам, тогда как изомерный

(XIX) т.пл.47° → H_2(Pt) → (XX) т.пл.70° + (XV) т.пл.59°

(XXI) т.пл.114°   (XXI,a)

(XXII) жидкость → CH_3ONa → (XXIII) т.пл.159° → CH_3COCl → (XXIV) т.пл.96°

цис-транс-цис-ангидрид (XV) образуется в результате присоединения водорода со стороны карбоксильных групп.

Конформация цис-транс-транс-кислоты (XXI) должна отвечать максимальному числу экваториальных заместителей, и другая конверсионная форма этой кислоты (XXI,a) является мало вероятной вследствие большого количества аксиальных заместителей и имеющемуся в ней энергетически невыгодному мета-аксиальному взаимодействию [4].

Как следует из конфигурации цис-транс-транс-кислоты (XXI), она может быть использована для синтеза еще одного изомера, так как благодаря отсутствию конверсии может изомеризоваться только по аксиальному

(III) → полуэфир по C_2, CH_3ONa → (X)

(III) → 250° → (XVI)

полуэфир по C_1, CH_3ONa → (XIII)

(XIII) → 250° → (X)

(XIII) → полуэфир по C_1, CH_3ONa → (XVI)

(XIII) → 250° → (XVI)

(XXI) ⇄ диэфир; CH_3ONa / 250° ⇄ (XXIII)

карбоксилу при C_1. В соответствии с этим цис-транс-транс-диэфир (XXII) оказался способным легко изомеризоваться метилатом натрия и с хорошим выходом дает новую транс-транс-транс-3,4-диметилциклогексан-1,2-ди-карбоновую кислоту (XXIII), образующую кристаллический транс-транс-транс-ангидрид (XXIV), отличный от всех описанных выше.

Таким образом, нами были получены шесть из восьми теоретически возможных стереоизомеров 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты, четыре из которых обладают цис-расположением метильных групп при C_3 и C_4, а два других — их транс-расположением. Конфигурация всех этих изомеров может быть представлена изображенными выше молекулярными моделями.

Как видно из приведенных данных, превращения полученных шести изомеров 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты аналогичны превращениям изученных ранее подобных же стереоизомеров декалин-1,2-дикарбоновой кислоты [3]. Однако большая подвижность циклогексанового кольца по сравнению с системой декалина позволяет более определенно проследить участие конверсионных форм в различных превращениях и однозначно доказать конфигурацию образующихся пространственных изомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цис-цис-цис-ангидрид (IV). Раствор 10 *г* ангидрида цис-цис-3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (I) в растворе 100 *мл* криоскопического бензола гидрировали над окисью платины, причем поглотился 1 *моль* водорода. После отгонки растворителя и перегонки остатка в вакууме получено 9,6 *г* цис-цис-цис-ангидрида (IV) в виде густого масла с т. кип. 145—146° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4835; d_4^{20} 1,1435; найдено *MR* 45,55; вычислено *MR* 45,65. Найдено: С 66,07; 66,24; Н 7,71; 7,68%. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено: С 65,91; Н 7,74%.

Цис-цис-цис-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (III). а) Смесь 1,0 *г* цис-цис-цис-ангидрида (IV) и 3 *мл* воды кипятили до растворения (10 мин.) и при охлаждении выделено 1,0 *г* цис-цис-цис-кислоты (III) с т. пл. 181—183°, которая после кристаллизации из 50%-ного водного ацетона плавится при 187—188° (с разложением). Найдено: С 60,08; 60,01; Н 8,03; 8,09%. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено: С 59,98; Н 8,05%.

б) Раствор 2,15 *г* цис-цис-кислоты (II) в 20 *мл* метанола гидрировали над платиновым катализатором (поглотился 1 *моль* водорода), и после отгонки метанола получено 2,0 *г* цис-цис-цис-кислоты (III), имеющей т. пл. 179—181°. Кристаллизация из 50%-ного водного ацетона дает чистую кислоту (III) с т. пл. 186—187°, идентичную полученной выше.

Цис-цис-цис-полуэфир (VI). Раствор 3,1 *г* описанного ранее [2] непредельного цис-цис-полуэфира (V) в 30 *мл* метанола гидрировали над платиновым катализатором, причем поглотился 1 *моль* водорода. После отгонки метанола выделено 2,7 *г* цис-цис-цис-полуэфира (VI), который имеет т. пл. 77—78° (из петролейного эфира). Найдено: С 61,91; 62,02; Н 8,50; 8,43%. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено: С 61,66; Н 8,47%.

Доказательство строения цис-цис-цис-полуэфира (VI). К раствору 6,2 *г* цис-цис-цис-полуэфира (VI) в 80 *мл* абсолютного бензола прибавили 6 *мл* хлористого оксалила, смесь оставили на 3 часа при комнатной температуре, а затем нагревали 30 мин. при 50°. Бензол, избыток хлористого оксалила и летучие продукты реакции отогнали в вакууме, остаток хлорангидрида растворили в 30 *мл* абсолютного эфира, и при перемешивании и охлаждении медленно прибавили к раствору 8,0 *г* чистого диазометана в 250 *мл* абсолютного эфира. Реакционную смесь оставили на ночь при

комнатной температуре, после чего эфир и избыток диазометана отогнали в слабом вакууме. Полученный жидкий диазокетон растворили при охлаждении в 120 *мл* абслютного метанола, прибавили 1,5 *г* свежеприготовленной окиси серебра, и смесь кипятили 5 час. Раствор профильтровали, метанол отогнали, а после перегонки остатка в вакууме получено 3,7 *г* диэфира цис-цис-цис-3,4-диметилциклогексан-2-карбокси-1-уксусной кислоты (VII) с т. кип. 132—134° (3,0 *мм*); n_D^{20} 1,4660. Найдено: С 64,08, 63,97; Н 9,07; 8,98%. $C_{13}H_{22}O_4$. Вычислено: С 64,43; Н 9,15%.

Для омыления смесь 3,1 *г* цис-цис-цис-диэфира (VII) и 15 *мл* 20%-ного водного раствора едкого кали кипятили 4 часа до полного растворения, и после подкисления концентрированной соляной кислотой получено 2,3 *г* кристаллического продукта с т. пл. 126—131°. После однократной кристаллизации из 25%-ного водного ацетона дикарбоновая кислота (VIII) имеет растянутую т. пл. 160—170°, не меняющуюся при дальнейшей кристаллизации, и представляет собой смесь возможных стереоизомеров. Найдено: С 61,81; 61,86; Н 8,38; 8,31%. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено: С 61,66; Н 8,47%.

С целью дегидрирования смесь 2 *г* дикарбоновой кислоты (VIII), 20 *мл* криоскопического бензола и 1,0 *г* 20%-ного палладия на угле нагревали во вращающемся автоклаве в течение 28 час. при 325°, после чего катализатор отфильтровывали, бензол отогнали, а остаток перегнали в вакууме. Полученный продукт дегидрирования (0,4 *г*; n_D^{20} 1,4900) нагревали 2 часа при 200° с 20 *мл* 10%-ной азотной кислоты, раствор упарили на водяной бане досуха, остаток обработали 20 *мл* водного аммиака, профильтровали, фильтрат упарили досуха, остаток растворили в 2 *мл* горячей 10%-ной соляной кислоты и профильтровали. При стоянии из раствора выделилось 0,1 *г* тримеллитовой кислоты, которая после повторной кристаллизации из 10%-ной соляной кислоты плавится при 215—217° и не дает депрессии с заведомым образцом.

Транс-транс-цис-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (X) и ее ангидрид (XI). К раствору 4,0 *г* натрия в 115 *мл* абсолютного метанола прибавили 1,7 *г* цис-цис-цис-полуэфира (VI), и смесь кипятили 16 час., после чего метанол отогнали, остаток растворили в 30 *мл* воды, профильтровали и упарили на водяной бане до густой кашицы. Осадок солей отфильтровали, промыли метанолом, растворили в 10 *мл* воды и подкислили соляной кислотой до кислой реакции на конго. Получено 1,3 *г* транс-транс-цис-кислоты (X) с т. пл. 171—173°, которая после кристаллизации из воды плавится при 175—176°. Найдено: С 60,30; 60,30; Н 8,03; 8,09%. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено: С 59,98; Н 8,05%.

При кипячении с хлористым ацетилом получен транс-транс-цис-ангидрид (XI), который после кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром плавится при 108—109°. Найдено: С 65,64; 65,53; Н 7,64; 7.66%. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено: С 65,91; Н 7,74%.

Цис-цис-цис-полуэфир (XII). Смесь 5,9 *г* цис-цис-цис-ангидрида (IV) и 25 *мл* абсолютного метанола кипятили час, после чего метанол отогнали в вакууме. Жидкий остаток закристаллизовался при охлаждении, и после промывания на фильтре петролейным эфиром получено 4,25 *г* кристаллов с т. пл. 101—103°; кристаллизация из 60%-ного метанола дает чистый цис-цис-цис-полуэфир (XII) с т. пл. 110—111°. Найдено: С 61,40; 61,60; Н 8,54; 8,55%. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено: С 61,66; Н 8,47%.

Транс-цис-цис-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XIII) и ее ангидрид (XIV). К раствору 3,5 *г* натрия в 100 *мл* абсолютного метанола прибавили 1,5 *г* цис-цис-цис-полуэфира (XII), и смесь кипятили 15 час. После обработки по предыдущему получено 1,2 *г* транс-цис-цис-кислоты (XIII) с т. пл. 178—181°, кристаллизация которой из воды дает чистую транс-цис-цис-кислоту с т. пл. 183—184°. Найдено: С 59,90; 59,73; Н 7,91; 7,97%. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено: С 59,98; Н 8,05%.

Соответствующий транс-цис-цис-ангидрид (XIV), полученный при кипячении транс-цис-цис-кислоты (XIII) с хлористым ацетилом, плавится при 52—53°. Найдено: С 65,92; 65,90; Н 7,86; 7,76%. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено: С 65,91; Н 7,74%.

Цис-транс-цис-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XVI), ее ангидрид (XV) и диэфир (XVII). Смесь 9,6 *г* цис-цис-цис-ангидрида (IV) и 0,25 *мл* диэтиланилина нагревали 3 часа в токе азота при 210—215°, и продукт превращения перегнали в вакууме. Получено 8,4 *г* густого масла, которое при стоянии частично закристаллизовалось. Кристаллический продукт отфильтровали и промыли смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 5). Выделено 3,4 *г* цис-транс-цис-ангидрида (XV) с т. пл. 55—56°. Упаривание маточного раствора и повторное нагревание остатка с диэтиланилином с последующей перегонкой и кристаллизацией позволили получить еще 1,7 *г* этого же цис-транс-цис-ангидрида (XV). После кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром чистый ангидрид (XV) плавится при 58—59°. Найдено: С 65,80; 65,85; Н 7,69; 7,76%. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено: С 65,91; Н 7,74%.

Кипячением цис-транс-цис-ангидрида (XV) с водой количественно получена цис-транс-цис-кислота (XVI) с т. пл. 175—176°, которая не меняется при кристаллизации из 20%-ного водного ацетона и дает резкую депрессию с изомерной транс-транс-цис-кислотой (X). Найдено: С 59,71; 59,70; Н 8,01; 8,14%. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено: С 59,98; Н 8,05%.

Обработкой цис-транс-цис-кислоты (XVI) эфирным раствором диазометана получен соответствующий цис-транс-цис-диэфир (XVII) с т. кип. 125—126° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4635; d_4^{20} 1,0758; найдено *MR* 58,51; вычислено *MR* 58,72. Найдено: С 62,90; 62,82; Н 8,71; 8,86%. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено: С 63,13; Н 8,83%.

Цис-транс-цис-полуэфир (XVIII) и его изомеризация. Раствор 2 *г* цис-транс-цис-ангидрида (XV) в 20 *мл* абсолютного метанола кипятили 1 час, метанол отогнали в вакууме, и жидкий остаток закристаллизовался при обработке петролейным эфиром. Кристаллический продукт промыли на фильтре петролейным эфиром и получили 1,7 *г* цис-транс-цис-полуэфира (XVIII) с т. пл. 118—121°, который после кристаллизации и смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 1) плавится при 122—124°. Найдено: С 61,70; 61,79; Н 8,46; 8,51%. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено: С 61,66; Н 8,47%.

К раствору метилата натрия, приготовленному из 2,3 *г* натрия и 65 *мл* абсолютного метанола, прибавили 1 *г* цис-транс-цис-полуэфира (XVIII), и смесь кипятили 16 час., после чего метанол отогнали в вакууме, остаток растворили в воде, профильтровали и упарили на водяной бане. Осадок солей отфильтровали, промыли метанолом, растворили в воде, подкислили соляной кислотой и получили 0,75 *г* транс-транс-цис-кислоты (X) с т. пл. 168—170°, которая после кристаллизации из воды плавится при 175—176° и не дает депрессии с образцом, описанным выше.

Гидрирование ангидрида цис-транс-3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XIX). Раствор 7,3 *г* цис-транс-ангидрида (XIX) в 70 *мл* криоскопического бензола гидрировали над платиновым катализатором, причем поглотился 1 *моль* водорода. После отгонки растворителя жидкий остаток частично закристаллизовался. Кристаллы отфильтровали, промыли петролейным эфиром и получили 4 *г* продукта гидрирования с т. пл. 60—63°, кристаллизацией которого из смеси петролейного эфира с небольшим количеством эфира выделено 3,2 *г* чистого цис-транс-транс-ангидрида (XX) с постоянной т. пл. 69—70°. Найдено: С 66,14; 65,93; Н 7,79; 7,70%. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено: С 65,91; Н 7,74%.

Из маточного раствора путем кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром получено 0,35 *г* описанного выше изомерного цис-транс-цис-ангидрида (XV) с т. пл. 57—58°. Неразделяющуюся кристаллическую смесь ангидридов вместе с жидким остатком омылили кипяче-

нием с водой, и после дробной кристаллизации из воды и 20%-ного водного ацетона выделено 1,3 *г* цис-транс-цис-кислоты (XVI) с т. пл. 173—175°, не дающей депрессии с описанным выше образом.

Цис-транс-транс-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XXI) и ее диэфир (XXII). Смесь 2 *г* цис-транс-транс-ангидрида (XX) и 3 *мл* воды кипятили до растворения, и при охлаждении выделено 1,9 *г* цис-транс-транс-кислоты (XXI), которая после кристаллизации из 10%-ного водного ацетона имеет постоянную т. пл. 113—114°. Найдено: С 59,85; 60,03; Н 7,99; 8,00%. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено: С 59,98; Н 8,05%.

Обработка этой кислоты диазометаном дает соответствующий цис-транс-транс-диэфир (XXII) с т. кип. 108—109° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4595; d_4^{20} 1,0722; найдено *MR* 58,35; вычислено *MR* 58,72. Найдено: С 62,87; 62,76; Н 8,80; 8,81%. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено: С 63,13; Н 8,83%.

Транс-транс-транс-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XXIII) и ее ангидрид (XXIV). К раствору 3 *г* натрия в 85 *мл* абсолютного метанола прибавили 1,3 *г* цис-транс-транс-диэфира (XXI), и смесь кипятили 17 час., после чего метанол отогнали в вакууме, остаток растворили в воде, профильтровали и упарили на водяной бане до густой кашицы. Осадок солей отфильтровали, промыли метанолом, растворили в воде и подкислили. Получено 0,7 *г* транс-транс-транс-кислоты (XXIII) с т. пл. 154—157°, которая после кристаллизации из воды и высушивания в вакууме имеет постоянную т. пл. 158—159°. Найдено: С 59,97; 60,11; Н 8,01; 8,00%. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено: С 59,98; Н 8,05%.

При кипячении этой кислоты с хлористым ацетилом получен транс-транс-транс-ангидрид (XXIV) с т. пл. 95—96°, которая не изменяется после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром. Найдено: С 65,97: 66,14; Н 7,99; 7,74%. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено: С 65,91; Н 7,74%.

Термические превращения изомерных ангидридов (XI), (XIV) и (XXIV). а) 0,2 *г* транс-транс-цис-ангидрида (XI) нагревали в токе азота при 240—250° в течение часа, и из продукта превращения после кристаллизации из петролейного эфира выделено 0,1 *г* цис-транс-цис-ангидрида (XV) с т. пл. 57—58°, идентичного полученному выше; б) аналогичным путем при нагревании транс-цис-цис-ангидрида (XIV) с хорошим выходом получен описанный выше цис-транс-цис-ангидрид (XV) с т. пл. 57—58°; в) при нагревании транс-транс-транс-ангидрида (XXIV) при 250° в течение часа с хорошим выходом получен описанный выше устойчивый цис-транс-транс-ангидрид (XX) с т. пл. 68—69°, идентичный заведомому образцу.

ВЫВОДЫ

1. Изучена пространственная направленность каталитического гидрирования ангидридов цис-цис- и цис-транс-3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот (I) и (XIX), использованная для синтеза стереоизомерных 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновых кислот.

2. В случае производных цис-цис-ряда (I), (II) и (V) гидрирование протекает пространственно избирательно в результате присоединения водорода со стороны, противоположной экранирующим карбоксильным группам, приводя к соответствующим производным цис-цис-цис-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (III).

3. В отличие от цис-цис-ангидрида (I), изомерный цис-транс-ангидрид (XIX), в котором менее выражено экранирующее влияние карбоксильных групп, гидрируется пространственно неизбирательно с образованием обоих возможных стереоизомерных цис-транс-транс- и цис-транс-цис-ангидридов (XX) и (XV).

4. Путем каталитического гидрирования, изомеризации метилатом натрия и термических превращений получены шесть (из восьми теоретически возможных), стереоизомеров 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбо-

новой кислоты (III), (X), (XIII), (XVI), (XXI) и (XXIII), конфигурация и конформация которых подтверждены взаимными превращениями и рассмотрением молекулярных моделей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 715.
2. В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1058.
3. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1091.
4. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, Успехи химии 26, 3 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

В. Ф. КУЧЕРОВ, Г. М. СЕГАЛЬ и И. Н. НАЗАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 29. СТЕРЕОХИМИЯ ОКИСЛЕНИЯ СИН-ЦИС-Δ^4-ОКТАЛИН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОМОЩИ ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Как было показано в предыдущих сообщениях [1,2], окисление син- и анти- Δ^4-октадин-1-карбоновых кислот при помощи перуксусной кислоты, так же как и их каталитическое гидрирование, происходит пространственно избирательно и приводит только к соответствующим α-окисям в результате присоединения кислорода со стороны, противоположной карбонильным группам. Было интересно исследовать подобное окисление на примере син-цис- Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты, для которой каталитическое гидрирование является также стереоспецифической реакцией [3]. С этой целью было изучено прежде всего окисление перуксусной кислотой син-цис-ангидрида (I). Оказалось, что в данном случае реакция не является стереоспецифичной и, в отличие от монокарбоновых кислот, приводит к образованию смеси α- и β-окисей (II) и (III), образующихся, примерно в равных количествах, разделить которые удалось путем дробной кристаллизации

CH_3COOOH

(I) (II) т. пл. 83° (III) т. пл. 162°

Для доказательства конфигурации изомерных окисей было предпринято изучение некоторых стереоспецифических реакций, и полученные при этом результаты позволили установить ряд закономерностей превращения таких изомерных окисных циклов. Оказалось, что низкоплавкая α-окись (II) по своим превращениям аналогична описанной ранее α-окиси син- Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты [1] и при нагревании с водой легко лактонизируется с образованием син-цис-4-окси-γ-лактокислоты (IV) с транс-сочленением циклов. Строение последней было доказано ранее [4] путем окисления в соответствующую син-цис-4-кето-γ-лактокислоту (V). Так же легко идет лактонизация α-окиси (II) и при кипячении с метанолом, приводя к 4-окси-γ-лактоэфиру (VI), дающему ацетат (VII) и окисляющемуся хромовой кислотой в известный 4-кето-γ-лактоэфир (VIII).

Все эти превращения показывают, что α-окись (II) должна иметь конфигурацию окисного цикла, отвечающую присоединению кислорода со стороны, противоположной карбоксилу при C_1. Образующаяся при ее лактонизации 4-окси-γ-лактокислота (IV) будет обладать аксиальным положе-

нием гидроксильной группы в соответствии с реакцией транс-диаксиального раскрытия окисного цикла [1]. Как и следовало ожидать, каталитическое гидрирование 4-кето-γ-лактокислоты (V) должно происходить со стороны, противоположной экранирующему лактонному циклу, и действительно приводит к изомерной 4-окси-γ-лактокислоте (IX) с экваториальной гидроксильной группой, эфир которой (X) дает соответствующий ацетат (XI) и получается также при гидрировании 4-кето-γ-лактоэфира (VIII).

(II) (IV) т. пл. 225° (V) т. пл. 253°
(VI) т. пл. 115° (VIII) т. пл. 118° (IX) т. пл. 223°
(VII) т. пл. 108° (XI) т. пл. 145° (X) т. пл. 144°
(XII) т. пл. 174° (XIV) т. пл. 82° (XIII) т. пл. 182°

Для подтверждения конфигурации изомерных 4-окси-γ-лактоэфиров (VI) и (X) была изучена реакция сольволиза отвечающих им тозилатов (XII) и (XIII). Как было показано ранее [1], сольволиз не должен иметь места для изомерного тозилата с экваториальной тозильной группой. И действительно, оказалось, что тозилат (XIII), содержащий экваториальную тозильную группу, не изменяется даже при продолжительном кипячении с метанолом в присутствии бикарбоната натрия, тогда как изомерный тозилат (XII) с аксиальной группой сравнительно легко дает при этой реакции соответствующий 4-метокси-γ-лактоэфир (XIV).

Описанные выше превращения, позволившие установить аксиальную конфигурацию гидроксильной группы в 4-окси-γ-лактокислоте (IV), подтверждают одновременно, что при α-конфигурации исходной окиси (II) раскрытие окисного кольца в ней происходит по C — O-связи при C_{10}. Однако более строгое и однозначное доказательство этому было получено при изучении превращений изомерной высокоплавкой β-окиси (III).

Оказалось, что β-окись (III) при омылении водой дает неустойчивый транс-гликоль (XV), который при нагревании легко отщепляет воду с

(III) $\xrightarrow{H_2O}$ (XV) т. разл. 196–198° $\xrightarrow{200°}$ (IV) т. пл. 225°

(III) $\xrightarrow{HCl,\ эфир}$ (XVI) т. пл. 164° $\xrightarrow{170°}$ (XVII) т. пл. 200° $\xrightarrow{CH_2N_2}$ (XVIII) т. пл. 99°

(IV) $\xrightarrow{1) CH_2N_2;\ 2) SOCl_2}$ (XVIII)

(XVI) $\xrightarrow{CH_2N_2}$ (XIX) т. пл. 102° $\xrightarrow{p-CH_3C_6H_4SO_3H}$ (XVIII)

(XVIII) $\xrightarrow{CH_3COOK}$ (XI) т. пл. 145°

образованием описанной выше 4-окси-γ-лактокислоты (IV) с аксиальной гидроксильной группой. Это превращение указывает на диаксиальное положение гидроксильных групп в транс-гликоле (XV), что отвечает литературным данным, полученным для моноциклических окисей [5]. Аналогичным же образом идет раскрытие окисного кольца и при действии хлористого водорода на β-окись (III). В этом случае образуется транс-хлоргидрин (XVI), содержащий атом хлора при C_4, так как его нагревание приводит к лактонизации с образованием 4-хлор-γ-лактоки ы (XVII), эфир которой (XVIII) получается из 4-окси-γ-лактокислоты (IV) при реакции с тионилхлоридом. Дополнительным подтверждением наличия вторичного атома хлора в транс-хлоргидрине (XVI) и 4-хлор-γ-лактокислоте (XVII) является также то обстоятельство, что диэфир транс-хлоргидрина (XIX) при нагревании с *р*-толуолсульфокислотой дал описанный выше 4-хлор-γ-лактоэфир (XVIII), при реакции которого с ацетатом калия, протекающей с вальденовским обращением, образуется известный 4-ацетокси-γ-лактоэфир (XI).

По описанной выше схеме идет раскрытие окисного цикла и при реакции β-окиси (III) с метанолом. Получающийся при этом эфир метоксигидрина (XX) имеет метоксильную группу при C_4, так как после омыления и дегидратации он дал 4-метокси-γ-лактокислоту (XXI), эфир которой оказался идентичным с описанным выше 4-метокси-γ-лактоэфиром (XIV). Такой характер раскрытия окисного кольца в β-окиси (III) подтверждает строение полученных ранее хлор- и метоксипродуктов, описанных в одном из предыдущих сообщений [2].

Все полученные результаты показывают, что окисное кольцо в β-ок
си (III) расположено со стороны ангидридного цикла и его раскрытие п

реакциях с хлористым водородом или метанолом происходит в результа
диаксиального транс-присоединения [6] с разрывом С — О-связи со ст
роны C_4. Только в этом случае может получаться транс-хлоргидрин (XV
или транс-метоксигидрин (XX), способные лактонизоваться с образов
нием соответствующих хлор-(или метокси)-γ-лактокислот (XVII) и (XX
обладающих транс-сочленением циклов и содержащих аксиальные зам
стители при C_4.

Пространственная направленность окисления син-цис-ангидрида (
конфигурация α- и β-окисей (II) и (III) и их превращения могут быть ле
ко объяснены при рассмотрении молекулярных моделей. Как видно
этих моделей, раскрытие окисного кольца в α-окиси (II) происходит
С — О-связи при C_{10} с обращением конфигурации у этого углеродно
атома. Только такое направление реакции приведет к 4-окси-γ-лакт
кислоте (IV) с аксиальным гидроксилом и транс-сочленением цикло

причем образующаяся из нее 4-кето-γ-лактокислота (V) действительно будет давать при каталитическом гидрировании изомерную 4-окси-γ-лактокислоту (IX) с экваториальным гидроксилом при C_4.

В противоположность этому раскрытие окисного цикла в β-окиси (III) происходит со стороны C — O-связи при C_4 и, в результате обращения конфигурации у этого углеродного атома, получится транс-хлоргидрин (XVI) с аксиальным атомом хлора при C_4 и транс-сочленением колец, что и приведет при лактонизации к соответствующей 4-хлор-γ-лактокислоте (XVII). Если бы β-окись (III) имела окисное кольцо, расположенное со стороны, противоположной карбоксильной группе при C_1, то присоединение хлористого водорода с разрывом C — O-связи при C_4 привело бы к хлоргидрину цис-декалинового ряда (XXII), лактонизация которого могла бы идти только за счет галоида при C_4 с образованием 10-окси-γ-лактокислоты (XXIII)

(XXII)

(XXIII)

Все рассмотренные данные показывают, что окисление цис-син-ангидрида (I) перуксусной кислотой идет в обоих возможных пространственных направлениях с образованием двух изомерных окисей (II) и (III), конфигурация которых следует из их различных превращений. Подобным же образом идет окисление и син-цис-диэфира (XXIV), однако в этом случае получается смесь равных количеств транс-гликоля (XXV) и β-окиси (XXVI)

(XXIV) $\xrightarrow{CH_3COOOH}$ (XXV) т.пл.141° + (XXVI) т.пл.107°

(XXV) → 1) KOH, 2) 180° → (IV)

(XXVI) → HCl, эфир → (XIX)

Конфигурация β-окиси (XXVI) была легко доказана тем, что при действии хлористого водорода она дала описанный выше диэфир хлоргидрина (XIX). Транс-гликоль (XXV) при омылении с последующей дегидратацией удалось превратить в известную 4-окси-γ-лактокислоту (IV). На основании этого можно считать, что его конфигурация отвечает конфигурации первоначально образующейся α-окиси, которая, как было показано выше, способна к легкому раскрытию окисного цикла даже в весьма мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление син-цис-ангидрида (I). К раствору 15 *г* син-цис-ангидрида (I) в 135 *мл* сухого хлороформа медленно прибавили при охлаждении и перемешивании 6,5 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты, и смесь оставили на ночь при 0°. После отгонки растворителя остаток частично закристаллизовался. Кристаллический продукт окисления отфильтровали и промыли эфиром. Получено 8,1 *г* β-окиси (III) с т. пл. 159—161°, не дающей депрессии с описанной ранее [4]. Маточный эфирный раствор упарили вдвое и постепенно при стоянии выделилось 6,5 *г* изомерной α-окиси (II) с т. пл. 80—82°, которая после кристаллизации из эфира имеет постоянную т. пл. 82—83°. Найдено: С 64,73; 64,54; Н 6,37; 6,33%. $C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено: С 64,85; Н 6,30%.

Остаток после выделения изомерных окисей растворили при нагревании в 5 *мл* 5%-ного водного едкого кали и после подкисления соляной кислотой получили 0,5 *г* 4-окси-γ-лактокислоты (IV) с т. пл. 220—222°, не дающей депрессии с описанной ранее [4]. Эта же 4-оксилактокислота (IV) с хорошим выходом получена при кипячении α-окиси (II) с водным диоксаном в течение 3 час.

4-Окси-γ-лактоэфир (VI). Раствор 1 *г* α-окиси (II) в 20 *мл* абсолютного метанола кипятили в течение 5 час., метанол отогнали в вакууме а полукристаллический осадок промыли на фильтре петролейным эфиром. Получено 0,5 *г* 4-окси-γ-лактоэфира (VI) с т. пл. 110—113°, который после кристаллизации из бензола имеет т. пл. 113,5—114,5° и не дает депрессии с описанным ранее образцом [4]. Полученный из 4-окси-γ-лактоэфира (VI) ацетат (VII) имеет т. пл. 108° и является идентичным с описанным ранее [4].

4-Окси-γ-лактокислота (IX), **ее эфир** (X) **и ацетат** (XI). 3 *г* 4-кето-γ-лактокислоты (V) [4] растворили в 300 *мл* ледяной уксусной кислоты и гидрировали над платиновым катализатором; поглотился 1 *М* водорода. Катализатор отфильтровали, растворитель отогнали в вакууме, и жидкий остаток закристаллизовался при обработке эфиром. Получено 2,5 *г* 4-окси-γ-лактокислоты (IX) с т. пл. 219—221°, которая после кристаллизации из ацетона имеет постоянную т. пл. 222—223° и дает сильную депрессию с изомерной 4-окси-γ-лактокислотой (IV). Найдено: С 59,86; 59,84; Н 6,82; 6,80%. $C_{12}H_{16}O_5$. Вычислено: С 59,99; Н 6,71%.

При обработке 4-окси-γ-лактокислоты (IX) эфирным раствором диазометана получен соответствующий 4-окси-γ-лактоэфир (X), который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 1) имеет т. пл. 143—144°. Найдено: С 61,50; 61,57; Н 7,20; 7,26%. $C_{13}H_{18}O_5$. Вычислено: С 61,40; Н 7,13%.

Для получения ацетата (XI) 0,5 *г* 4-окси-γ-лактоэфира (X) кипятили с 5 *мл* хлористого ацетила в течение 1 часа, летучие продукты отогнали в вакууме, а кристаллический остаток промыли на фильтре петролейным эфиром. Получено 0,45 *г* ацетата (XI) с т. пл. 142—143°, который после кристаллизации из смеси ацетона с эфиром (1 : 2) плавится при 144—145° и дает депрессию с исходным 4-окси-γ-лактоэфиром (X). Найдено: С 60,60; 60,44; Н 6,79; 6,77%. $C_{15}H_{20}O_6$. Вычислено: С 60,79; Н 6,80%.

Гидрирование 4-кето-γ-лактоэфира (VIII). Раствор 1 *г* описанного ранее [4] 4-кето-γ-лактоэфира (VIII) в 25 *мл* метанола гидрировали над платиновым катализатором; поглотился 1 *М* водорода. Катализатор отфильтровали, растворитель отогнали в вакууме, а жидкий остаток закристаллизовался при обработке эфиром. Получено 0,6 *г* 4-окси-γ-лактоэфира (X) с т. пл.141—143°, идентичного с описанным выше. Жидкий остаток был подвергнут хроматографированию на окиси алюминия и при промывании эфиром выделено еще 0,1 *г* 4-окси-γ-лактоэфира (X) с т. пл. 140—142° и 0,1 *г* изомерного 4-окси-γ-лактоэфира (VI) с т. пл. 112—114°, идентичного с описанным ранее.

Получение и превращение изомерных тозилатов. а) К раствору 2,5 *г* 4-окси-γ-лактоэфира (VI) в 10 *мл* сухого пиридина прибавили 3,25 *г* хлорангидрида *p*-толуолсульфокислоты, и смесь оставили стоять при комнатной температуре в течение 7 дней, после чего вылили в разбавленную соляную кислоту (1 : 1). Выделившиеся кристаллы отфильтровали, промыли водой и высушили. Получено 2,5 *г* тозилата (XII) с т. пл. 172—173,5°, который после кристаллизации из ацетона плавится при 173—174°. Найдено: С 58,45; 58,38; Н 5,85; 5,87; S 8,31; 8,20%. $C_{20}H_{24}O_7S$. Вычислено: С 58,77; Н 5,92; S 7,89%.

Смесь 1 *г* тозилата (XII), 50 *мл* абсолютного метанола и 2 *г* бикарбоната натрия кипятили в течение 15 час., после чего раствор профильтровали, упарили досуха, извлекли эфиром, отфильтровали нерастворившуюся натровую соль *p*-толуолсульфокислоты, и эфирный раствор упарили. Остаток частично закристаллизовался, а кристаллический продукт промыли на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (3 : 4). Получено 0,25 *г* 4-метокси-γ-лактоэфира (XIV) с т. пл. 77—78°, который после двукратной кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 4) имеет постоянную т. пл. 81—82°. Найдено: С 62,46; 62,52; Н 7,48; 7,40%. $C_{15}H_{24}O_6$. Вычислено: С 62,67; Н 7,51%.

б) Аналогично описанному выше из 1,7 *г* 4-окси-γ-лактоэфира (X) получено 2,65 *г* тозилата (XIII), который после кристаллизации из смеси ацетона с эфиром (1 : 2) имеет т. пл. 181—182°. Найдено: С 58,51; 58,54; Н 5,91; 5,91; S 7,98; 8,34%. $C_{20}H_{24}O_7S$. Вычислено: С 58,77; Н 5,92; S 7,89%.

Тозилат (XIII) при кипячении в течение 30 час. с бикарбонатом натрия в растворе метанола практически количественно возвращается без изменения.

Транс-гликоль (XV) **и его превращение.** Смесь 1,6 *г* β-окиси (III), 25 *мл* диоксана и 5 *мл* воды кипятили в течение 6 час. и растворители отогнали в вакууме. Полукристаллический остаток профильтровали, промыли эфиром, при этом выделено 0,7 *г* исходной β-окиси (III) с т. пл. 158—160.° Маточный раствор упарили вдвое и постепенно при стоянии выделилось 0,5 *г* транс-гликоля (XV) с т. пл. 194,5—197° (с разложением), который после кристаллизации из смеси ацетона с эфиром (1 : 1) плавится при 196—198° с сильным разложением. Найдено: С 55,80; 55,87; Н 7,01; 7,01%. $C_{12}H_{18}O_6$. Вычислено: С 55,80; Н 7,02%.

При нагревании транс-гликоля (XV) в слабом вакууме при 195—200° в течение 10—15 мин. происходит интенсивное выделение воды, и из образующегося кристаллического продукта после кристаллизации из водного ацетона с хорошим выходом выделена описанная выше 4-окси-γ-лактокислота (IV) с т. пл. 221—223°. Эта же 4-окси-γ-лактокислота (IV) получается в качестве главного продукта реакции при кипячении β-окиси (III) в растворе водного диоксана в течение 15 час.

Транс-хлоргидрин (XVI). 3 *г* β-окиси (III) растворили в 75 *мл* эфира, насыщенного сухим хлористым водородом, и смесь оставили на 12 час. при комнатной температуре, после чего эфир отогнали в вакууме. Кристаллический остаток промыли смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 2) и получили 2,5 *г* транс-хлоргидрина (XVI) с т. пл. 159,5—161,5°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (2 : 1) имеет постоянную т. пл. 163—164° и дает резкую депрессию с исходной β-окисью (III). Найдено: С 52,25; 52,13; Н 6,36; 6,29%. $C_{12}H_{17}O_5Cl$. Вычислено: С 52,08; Н 6,19%.

При обработке транс-хлоргидрина (XVI) эфирным раствором диазометана получен соответствующий диэфир (XIX), который после кристаллизации из петролейного эфира с небольшим количеством эфира плавится при 101—102°. Найдено: С 55,22; 55,12; Н 6,99; 6,93; Cl 11,18; 11,24%. $C_{14}H_{21}O_5Cl$. Вычислено: С 55,17; Н 6,94; Cl 11,63%.

4-Хлор-γ-лактокислота (XVII). 1 *г* хлоргидрина (XVI) нагревали при 160—170° в течение 15 мин., и по окончании выделения воды кристал-

лический продукт дегидратации промыли на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром. Получено 0,8 *г* 4-хлор-γ-лактокислоты с т. пл. 191—194°. Кристаллизация из эфира дала 0,6 *г* 4-хлор-γ-лактокислоты (XVII) с т. пл. 199—200°. Найдено: С 56,22; 55,98; Н 5,83; 5,85; Cl 13,46%. $C_{12}H_{15}O_4Cl$. Вычислено: С 56,09; Н 5,87; Cl 13,32%.

4-Хлор-γ-лактоэфир (XVIII). а) При обработке 4-хлор-γ-лактокислоты (XVII) эфирным раствором диазометана количественно получен 4-хлор-γ-лактоэфир (XVIII), который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 1) плавится при 98—99°. Найдено: С 57,23; 57,32; Н 6,23; 6,34; Cl 12,76%. $C_{13}H_{17}O_4Cl$. Вычислено: С 57,25; Н 6,27; Cl 13,00%.

б) Смесь хлоргидрина (XIX) и небольшого количества *p*-толуолсульфокислоты нагревали в вакууме (100 *мм*) при 125—130° в течение 15 мин. После отгонки воды остаток растворили в эфире. Эфирный раствор промыли водой, высушили сульфатом натрия, эфир отогнали и кристаллический остаток промыли смесью эфира с петролейным эфиром. Получено 0,65 *г* 4-хлор-γ-лактоэфира (XVIII) с т. пл. 97—99°, не дающего депрессии с описанным выше образцом.

в) Раствор 1 *г* 4-окси-γ-лактокислоты (IV) обработали эфирным раствором диазометана, эфир отогнали, к остатку прибавили 5 *мл* чистого хлористого тионила и оставили при комнатной температуре на 12 час. Продукт реакции вылили в лед, выделившееся масло экстрагировали эфиром, промыли водой и эфир отогнали. Кристаллический отстаток промыли на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром и при этом получили 0,5 *г* 4-хлор-γ-лактоэфира (XVIII) с т. пл. 97—99°, идентичного с образцом, описанным выше.

Реакция 4-хлор-γ-лактоэфира (XVIII) с ацетатом калия [7]. Смесь 1 *г* 4-хлор-γ-лактоэфира (XVIII), 40 *мл* сухого ацетона и 2 *г* безводного ацетата калия кипятили 12 час., профильтровали, а ацетон отогнали в вакууме. Кристаллический остаток промыли на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 1) и получили 0,6 *г* ацетата 4-окси-γ-лактоэфира (XI), который после перекристаллизации из смеси ацетона с эфиром (1 : 2) имеет т. пл. 144—145° и не дает депрессии с описанным выше образцом.

Транс-метоксигидрин (XX) и его превращение. Раствор 2 *г* β-окиси (III) в 50 *мл* абсолютного метанола кипятили в течение 24 час., метанол отогнали в вакууме, а остаток обработали эфирным раствором диазометана. Эфир отогнали, а после кристаллизации остатка из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 2) получено 1,7 *г* транс-метоксигидрина (XX), который имеет т. пл. 79—80° и дает депрессию с 4-метокси-γ-лактоэфиром (XIV). Найдено: С 60,05; 59,90; Н 8,05; 8,00%. $C_{15}H_{24}O_6$. Вычислено: С 59,98; Н 8,05%.

Смесь 0,75 *г* 4-метоксигидрина (XX) и 10 *мл* 10%-ного водного раствора едкого кали кипятили 3 часа, раствор подкислили соляной кислотой и полученный кристаллический продукт реакции (т. пл. 130—165°) нагревали в вакууме (100 *мм*) при 160° в течение 20 мин. Кристаллический продукт дегидратации промыли на фильтре эфиром, и при этом получено 0,45 *г* 4-метокси-γ-лактокислоты (XXI) с т. пл. 159—161°, которая после двукратной кристаллизации из смеси ацетона с эфиром (1 : 3) имела т. пл. 165—166°. Найдено: С 61,62; 61,55; Н 7,23; 7,34%. $C_{13}H_{18}O_5$. Вычислено: С 61,45; Н 7,13%.

При обработке 4-метокси-γ-лактокислоты (XXI) эфирным раствором диазометана количественно получается 4-метокси-γ-лактоэфир (XIV) с т. пл. 79—81°, который не дает депрессии с описанным выше образцом.

Скисление син-цис-диэфира (XXIV). К раствору 16 *г* син-цис-диэфира (XXIV) в 60 *мл* сухого хлороформа прибавили при охлаждении 7 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты, после чего смесь оставили при 0° на 12 час. Хлороформ отогнали в вакууме, и остаток разбавили 30 *мл* эфира. При этом выделилось 4,7 *г* диэфира транс-гликоля (XXV) с т. пл. 139—

140°, который после кристаллизации из бензола имеет т. пл. 140—141°. Найдено: С 58,84; 58,95; Н 7,79; 7,84%. $C_{14}H_{22}O_6$. Вычислено: С 58,73; Н 7,74%.

Этот же диэфир (XXV) количественно получается при обработке транс-гидрина (XV) эфирным раствором диазометана и при омылении 20%-ным водным раствором едкого кали с последующей дегидратацией с хорошим выходом дает описанную выше 4-окси-γ-лактокислоту (IV).

Эфирный маточный раствор после выделения диэфира транс-гликоля (XXV) упарили досуха, остаток промыли на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 1), и после кристаллизации из эфира получили 3,3 *г* β-окиси (XXVI) с постоянной т. пл. 106—107°. Найдено: С 62,71; 62,78; Н 7,41; 7,47%. $C_{14}H_{20}O_5$. Вычислено: С 62,67; Н 7,51%.

При обработке сухим хлористым водородом в эфирном растворе β-окись (XXVI) с хорошим выходом превращается в диэфир транс-хлоргидрина (XIX) с т. пл. 101—102°, не дающий депрессии с образцом, полученным выше.

ВЫВОДЫ

1. Изучено окисление ангидрида и диэфира син-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (I) и (XXIV) при помощи перуксусной кислоты и показано, что эта реакция идет в обоих возможных пространственных направлениях с образованием равных количеств соответствующих изомерных α- и β-окисей.

2. Путем ряда химических превращений доказана конфигурация изомерных окисей (II), (III) и (XXVI) и изучены некоторые их стереоспецифические превращения, подтвержденные рассмотрением молекулярных моделей.

3. Показано, что α-окись (II) способна к легкому транс-диаксиальному раскрытию окисного цикла по С — О-связи при C_{10} с образованием 4-окси-γ-лактокислоты (IV), тогда как β-окись (III) является более устойчивой и при подобной реакции претерпевает раскрытие окисного кольца по связи C_4 с обращением конфигурации у этого углеродного атома.

4. Исследована реакция β-окисей (III) и (XXVI) с хлористым водородом, приводящая к образованию транс-хлоргидринов (XVI) и (XIX), способных к лактонизации в соответствующие 4-хлор-γ-лактокислоты (XVII) и (XVIII) транс-декалинового ряда, конфигурация которых отвечает 4-окси-γ-лактокислоте (IV).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Кучеров, Г. М. Сегаль и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 673.
2. В. Ф. Кучеров, Г. М. Сегаль и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 682.
3. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 715.
4. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 471.
5. M. Clarke, L. Owen, J. Chem. Soc. 1949, 315.
6. P. Jefferies, B. Milligan, J. Chem. Soc. 1956, 2363.
7. L. Owen, P. Robins, J. Chem. Soc. 1949, 320.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

В. Ф. КУЧЕРОВ, В. М. АНДРЕЕВ и И. Н. НАЗАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 30. СИНТЕЗ ЦИС-ЦИС-ТРАНС- И ТРАНС-ЦИС-ТРАНС-3,4-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАН-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В результате изучения пространственной направленности каталитического гидрирования изомерных цис-цис- и цис-транс-3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот и ряда других стереоспецифических превращений был осуществлен синтез и доказана конфигурация шести пространственных изомеров 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты [1]. Два других возможных стереоизомера, обладающих цис-цис-транс- и транс-цис-транс-конфигурацией (I) и (II), не могли быть получены описанными ранее методами, и их синтез удалось осуществить путем ряда новых стереоспецифических превращений, что и составляет предмет настоящего сообщения.

(I) цис-цис-транс

(II) транс-цис-транс

Как было показано ранее, на примере декалин-1,2-дикарбоновых кислот [2], системы с цис-цис-транс-конфигурацией могут быть получены при восстановлении, по Клемменсену, 5-кето-γ-лактокислот, которые в свою очередь легко образуются при окислении соответствующих Δ^4-непредельных кислот при помощи перуксусной кислоты [3]. Исходя из этого, нами было изучено окисление ангидрида цис-цис-3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислот (III) при помощи перуксусной кислоты, что позволило одновременно установить пространственную направленность этой реакции и ряд стереоспецифических превращений образующихся продуктов. Оказалось, что окисление цис-цис-ангидрида (III), в отличие от каталитического гидрирования [1], потекает нестереоспецифично и, так же как в случае син-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты [3], приводит к смеси (в соотношении 2 : 1) изомерных α-и β-окисей (IV) и (V), конфигурацию которых удалось доказать их различными превращениями.

α-Окись (IV) оказалась чрезвычайно склонной к лактонизации и при омылении с хорошим выходом превращается в 5-окси-γ-лактокислоту (VI), дающую при обработке диазометаном отвечающий ей 5-окси-γ-лактоэфир (VII). Это превращение, в соответствии с установленными ранее закономерностями [3,4], показывает, что α-окись (IV) содержит окисный цикл, расположенный со стороны, противоположной ангидридному кольцу. При такой конфигурации α-окиси (IV), в результате транс-диаксиального

раскрытия окисного цикла по C—O-связи при C_4, образующаяся 5-окси-γ-лактокислота (VI) должна обладать аксиальным положением гидроксильной группы. Изомерная β-окись (V) имеет окисный цикл, расположенный со стороны ангидридного кольца, и, аналогично изученному ранее примеру [3], оказалась способной присоединять хлористый водород в результате раскрытия окисного цикла по C—O-связи при C_5 с образованием смеси транс-хлоргидрина (VIII) и 5-хлор-γ-лактокислоты (IX). Последняя образуется и при термической дегидратации транс-хлоргидрина (VIII) и дает с диазометаном соответствующий 5-хлор-γ-лактоэфир (X), который получается также при нагревании диэфира транс-хлоргидрина (XI) с *p*-толуолсульфокислотой.

(III) т.пл. 68°; (IV) т.пл. 142°; (V) т.пл. 138°; (VI) т.пл. 183°; (VIII) т.пл. 120°; (IX) т.пл. 174°; (VII) т.пл. 92°; (XI) т.пл. 96°; (X) т.пл. 111°

Рассмотренная выше реакция окисления цис-цис-ангидрида (III) позволила получить 5-окси-γ-лактокислоту (VI), обладающую транс-диэкваториальным расположением метильных групп при C_3 и C_4, которая и была использована для синтеза цис-цис-транс-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (I). С этой целью 5-окси-γ-лактокислота (VI) была окислена хромовым ангидридом в соответствующую 5-кето-γ-лактокислоту (XII), при восстановлении которой, по Клемменсену, получена цис-цис-транс-кислота (I), охарактеризованная в виде жидкого цис-цис-транс-ангидрида (XIII). При обработке диазометаном 5-кетолактокислота (XII) дает отвечающий ей 5-кето-γ-лактоэфир (XIV), а при каталитическом гидрировании, в результате присоединения водорода со стороны, противоположной γ-лактонному циклу [3], образует изомерную 5-окси-γ-лактокислоту (XV) с экваториальным расположением гидроксильной группы.

В соответствии со своей конфигурацией цис-цис-транс-кислота (I) может изомеризоваться только по аксиальной карбоксильной группе при C_2 и, действительно, при кипячении ее диэфира (XVI) с метилатом натрия была получена описанная ранее транс-транс-транс-кислота (XVII). Эта реакция является подтверждением конфигурации исходной цис-цис-транс-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (I) и показы-

вает одновременно, что восстановление по Клемменсену не сопровождается нежелательными пространственными превращениями.

(VI) → CrO_3 → (XII) т. пл. 190° → CH_2N_2 → (XIV) т. пл. 93°

(XII) → Zn; HCl → (I) т. пл. 167°; (I) → $H_2(Pt)$ → (XV) т. пл. 171°; (I) → CH_3COCl → (XIII) жидкость

(XIII) → CH_3ONa → (XVIII) т. пл. 96°; (XVIII) → CH_3ONa → (I)

(I) → CH_2N_2 → (XVI) жидкость → CH_3ONa → (XVII) т. пл. 159°

С целью синтеза восьмой возможной транс-син-транс-кислоты (II) была изучена изомеризация цис-цис-транс-полуэфира (XVIII), который получен при реакции цис-цис-транс-ангидрида (XIII) с метанолом и должен иметь, как было показано ранее [1], экваториальную карбометоксильную группу при C_1. Однако, несмотря на такое строение, цис-цис-транс-полуэфир (XVIII) оказался не способным к изомеризации и при кипячении с метилатом натрия с хорошим выходом омыляется в исходную цис-цис-транс-кислоту (I). Этот факт показывает, что в цис-транс-полуэфире (XVIII) невозможна изомеризация по экваториальной карбоксильной группе при C_1, так как такая изомеризация требует либо образования системы с диаксильным расположением карбоксильных групп (XIX), либо чрезвычайно невыгодной предварительной конверсии цикла с превращением экваториальных заместителей при C_1, C_2 и C_4 в аксиальные (XX).

(XIX) (XX)

Подобная неспособность цис-цис-транс-полуэфира (XVIII) к изомеризации и отмечавшиеся ранее аналогичные факты [5] показывают, что изомеризация в экваториальной карбоксильной группе может происходить только в том случае, если имеется возможность предварительной конверсии цикла с превращением этой группы в аксиальную. Поэтому для синтеза восьмого изомера (II) необходимо было исходить из такой пространственной системы, которая, обладая транс-расположением метильных групп, была бы способна к легкой конверсии цикла. Как было показано ранее, на примере цис-транс-3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты [6], такой системой в случае 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновых кислот может являться цис-транс-транс-изомер.

обладающий аналогичным пространственным расположением заместителей. Исходя из этих соображений, нами была изучена изомеризация соответствующих полуэфиров цис-транс-транс-ряда.

(XXI) —(1 моль KOH)→ (XXII) + (XXIII); CH_3ONa → (II) т. пл. 147° + (XVII); (II) —(CH_3COCl)→ (XXIV) т. пл. 99°

Оказалось, что цис-транс-транс-диэфир (XXI) при омылении одним молем едкого кали дает жидкую смесь полуэфиров (XXII) и (XXIII), строение которых должно находиться в соответствии с большей легкостью омыления экваториальной карбометоксильной группы в обеих возможных конверсионных формах. Если это действительно так, то изомеризация получающейся смеси полуэфиров (XXII) и (XXIII) метилатом натрия должна приводить к смеси описанной ранее транс-транс-транс-кислоты (XVII) и нужного транс-цис-транс-изомера (II).

Действительно, оказалось, что кипячение жидкой смеси полуэфиров (XXII) и (XXIII) с метилатом натрия дает кристаллическую смесь, из которой путем дробной кристаллизации удалось выделить транс-транс-транс-кислоту (XVII) и новую транс-цис-транс-кислоту (II), отличную от семи других известных изомеров и охарактеризованную в виде соответствующего ангидрида (XXIV) с т. пл. 99°. Транс-цис-транс-конфигурация этого изомера (II) следует из рассмотренных выше представлений и является единственно возможной, поскольку конфигурация всех других семи геометрических изомеров является доказанной на основании методов их получения и взаимных пространственных превращений.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены все восемь теоретически возможных стереоизомеров 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты, которые могут быть представлены следующими формулами.

цис-цис-цис
т. пл. 188°
ангидрид — жидкость

цис-транс-цис
т. пл. 176°
ангидрид — т. пл. 59°

транс-цис-цис
т. пл. 184°
ангидрид — т. пл. 53°

транс-транс-цис
т. пл. 176°
ангидрид — т. пл. 109°

цис-транс-транс
т. пл. 114°
ангидрид — т. пл. 70°

цис-цис-транс
т. пл. 167°
ангидрид — жидкость

транс-транс-транс
т. пл. 159°
ангидрид — т. пл. 96°

транс-цис-транс
т. пл. 147°
ангидрид — т. пл. 99°

Взаимные пространственные превращения изомеров характеризуются большой подвижностью циклогексанового кольца и их конфигурации отвечают общим представлениям конформационного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление цис-цис-ангидрида (III). К раствору 22,5 *г* цис-цис-ангидрида (III) в 150 *мл* сухого хлороформа прибавили медленно, при охлаждении, 15 *мл* 82%-ной перуксусной кислоты, и смесь оставили на ночь при 0°. Хлороформ отогнали в вакууме, кристаллический продукт промыли на фильтре небольшим количеством эфира, и получили 20,1 *г* смеси продуктов окисления с т. пл. 108—125°. Кристаллизацией из 25 *мл* ацетона выделено 8,1 *г* α-окиси (IV) в виде пластинчатых кристаллов с т. пл. 140—142°, которые после повторной кристаллизации имеют постоянную т. пл. 141—142°. Найдено: С 60,93; 61,03; Н 5,93; 6,09%. $C_{10}H_{12}O_4$. Вычислено: С 61,21; Н 6,16%.

Из маточного раствора после небольшого упаривания и прибавления 5 *мл* эфира выделено 3,6 *г* кристаллов в виде игл с т. пл. 117—130°, кристаллизацией которых из смеси ацетона с эфиром (3 : 1) получено 3,1 *г* β-окиси (V) с т. пл. 137—138°. Найдено: С 61,31; 61,41; Н 6,23; 6,13%. $C_{10}H_{12}O_4$. Вычислено: С 61,21; Н 6,16%.

Путем описанной выше дробной кристаллизации из остатка удается выделить еще 3,6 *г* α-окиси (IV) и 3 *г* β-окиси (V).

5-Окси-γ-лактокислота (VI). 3.5 *г* α-окиси (IV) прибавили к 15 *мл* 10%-ного раствора едкого натра; происходило постепенное растворение с разогреванием. Раствор подкислили соляной кислотой до сильнокислой реакции на конго и после стояния в течение ночи выделилось 2,9 *г* кристаллов, которые были нагреты в вакууме при 120°. Получено 2,8 *г* 5-окси-γ-лактокислоты (IV) с т. пл. 180—182°, которая после кристаллизации из ацетона имеет т. пл. 183°. Найдено: С 55,76; 55,85; Н 6,68; 6,68%. $C_{10}H_{1.}O_5$. Вычислено: С 56,07; Н 6,59%.

При обработке 5-окси-γ-лактокислоты (VI) эфирным раствором диазометана количественно получен 5-окси-γ-лактоэфир (VII), который после высушивания в вакууме и кристаллизации из эфира плавится при 91—92°. Найдено: С 58,05; 58,07; Н 7,14; 7,06%. $C_{11}H_{16}O_5$. Вычислено: С 57,88; Н 7,07%.

При кипячении с хлористым ацетилом 5-окси-γ-лактоэфир (VII) легко дает отвечающий ему ацетат, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром имеет т. пл. 87—88°. Найдено: С 57,65; 57,48; Н 6,73; 6,64%. $C_{13}H_{1.}O_3$. Вычислено: С 57,77; Н 6,71%.

Превращения β-окиси (V). 1.5 *г* β-окиси (V) растворили в 10 *мл* 10%-ного водного раствора едкого натра, подкислили соляной кислотой и постепенно при стоянии выделилось 1 *г* транс-хлоргидрина (VIII) с т. пл. 119—120°, который не удалось проанализировать благодаря его неустойчивости. Маточный раствор упарили в вакууме до малого объема и при этом получили 0,2 *г* 5-хлор-γ-лактокислоты (IX), которая после кристаллизации из водного ацетона плавится при 173—174°. Найдено: С 51,60; 51,95; Н 5,58; 5,67; Cl 15,59, 15,50%. $C_{10}H_{13}O_4Cl$. Вычислено: С 51,62; Н 5,63; Cl 15,30%.

Эта же 5-хлор-γ-лактокислота (IX) с хорошим выходом получается при нагревании транс-хлоргидрина (VIII) до 130° в течение 20 мин. с последующей кристаллизацией из 30%-ного водного ацетона и при реакции с диазометаном дает соответствующий 5-хлор-γ-лактоэфир (X), который после кристаллизации из эфира имеет т. пл. 110—111°. Найдено: С 53,28; 53,29; Н 6,03; 6,11%. $C_{11}H_{15}O_4Cl$. Вычислено: С 53,55; Н 6,13%.

При обработке транс-хлоргидрина (VIII) с т. пл. 119—120° эфирным раствором диазометана количественно получен отвечающий ему диэфир (XI), имеющий после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфи-

ром постоянную т. пл. 95—96°. Найдено: C 51,94; 51,88; H 6,85; 6,91%. $C_{13}H_{19}O_5Cl$. **Вычислено: C 51,70; H 6,87%.**

Нагревание диэфира (XI) с небольшим количеством *p*-толуолсульфокислоты в вакууме при 130° в течение 20 мин. с хорошим выходом дает описанный выше 5-хлор-γ-лактоэфир (X) с т. пл. 109—110°.

5-Кето-γ-лактокислота (XII). К раствору 2,8 *г* 5-окси-γ-лактокислоты (VI) в 30 *мл* уксусной кислоты прибавили медленно при размешивании и температуре 50° раствор 1,2 *г* хромового ангидрида в 40 *мл* 90%-ной уксусной кислоты. Перемешивание при этой температуре продолжали еще 3 часа, уксусную кислоту отогнали в вакууме, остаток обработали небольшим количеством 10%-ной соляной кислоты и при этом получили 1,2 *г* 5-кето-γ-лактокислоты (XII) с т. пл. 182—184°, которая после кристаллизации из этилацетата плавится при 189—190°. Найдено: C 56,70; 56,74; H 5,74; 5,75%. $C_{10}H_{12}O_5$. Вычислено: C 56,60; H 5,70%.

При обработке 5-кето-γ-лактокислоты (XII) эфирным раствором диазометана получен 5-кето-γ-лактоэфир (XIV), который после кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 2) имеет постоянную т. пл. 92—93°. Найдено: C 58,54; 58,76; H 6,23; 6,26%. $C_{11}H_{14}O_5$. Вычислено: **C 58,40; H 6,24%.**

Цис-цис-транс-кислота (I), **ее ангидрид** (XIII) **и диэфир** (XVI). Смесь 2 *г* амальгамированного цинка, 6 *мл* метанола, 6 *мл* концентрированной соляной кислоты и 0,9 *г* 5-кето-γ-лактокислоты (XII) кипятили 6 час., затем прибавили 6 *мл* соляной кислоты и смесь кипятили еще в течение 14 час. При охлаждении из раствора выделилось масло, которое при стоянии частично закристаллизовалось. Кристаллы отфильтровали, промыли водным метанолом и получили при этом 0,25 *г* цис-цис-транс-кислоты (I) с т. пл. 155—158°, которая после кристаллизации из 20%-ного водного ацетона и высушивания в вакууме плавится при 166—167°. Найдено: C 60,07; 60,28; H 8,02; 7,91%. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено: C 55,98; H 8,05%.

Для получения цис-цис-транс-ангидрида (XIII) смесь 0,3 *г* цис-цис-транс-кислоты (I) и 3 *мл* хлористого ацетила кипятили 2 часа, после чего хлористый ацетил отогнали и продукт реакции перегнали в вакууме. Получено 0,25 *г* цис-цис-транс-ангидрида (XIII) с т. кип. 144—145° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4785. Найдено: C 65,51; 65,66; H 7,64; 7,46%. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено: **C 65,91; H 7,74%.**

При обработке цис-цис-транс-кислоты (I) эфирным раствором диазометана получен цис-цис-транс-диэфир (XVI) с т. кип. 119—120° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4580. Найдено: C 63,06; 62,97; H 8,80; 8,88%. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено: **C 63,13; H 8,83%.**

Изомеризация цис-цис-транс-диэфира (XVI). К раствору 1 *г* натрия в 30 *мл* абсолютного метанола прибавили 0,45 *г* цис-цис-транс-диэфира (XVI), и смесь кипятили 18 час. Метанол отогнали в вакууме, остаток растворили в воде, профильтровали и упарили на водяной бане до густой кашицы. Осадок солей отфильтровали, промыли метанолом, растворили в воде и подкислили. Получено 0,15 *г* транс-транс-транс-кислоты (XVII), которая после кристаллизации из 10%-ного водного ацетона имеет т. пл. 156—157° и не дает депрессии с образцом, описанным ранее [1].

Цис-цис-транс-полуэфир (XVIII). Смесь 0,18 *г* цис-цис-транс-ангидрида (XIII) и 2 *мл* абсолютного метанола кипятили 1,5 часа, после чего метанол отогнали в вакууме. Жидкий продукт реакции закристаллизовался при обработке петролейным эфиром, и после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром получено 0,12 *г* цис-цис-транс-полуэфира (XVIII) с т. пл. 95—96°. Найдено: C 61,65; 61,73; H 8,27; 8,31%. $C_{11}H_{18}O_4$. **Вычислено: C 61,66; H 8,47%.**

При кипячении цис-цис-транс-полуэфира (XVIII) с метилатом натрия с хорошим выходом получается исходная цис-цис-транс-кислота (I) с т. пл. 165—167°, не дающая депрессии с описанным выше образцом.

5-Окси-γ-лактокислота (XV). Раствор 0,45 *г* 5-кето-γ-лактокислоты (XII) в 20 *мл* метанола гидрировали с Pt-катализатором, причем поглотился 1 *М* водорода. Катализатор отфильтровали, метанол отогнали в вакууме и жидкий остаток постепенно закристаллизовался при обработке эфиром. После кристаллизации из смеси ацетона с эфиром (1 : 2) получено 0,25 *г* 5-окси-γ-лактокислоты (XV) с постоянной т. пл. 170—171°. Найдено: С 56,01; 55,84; Н 6,58; 6,40%. $C_{10}H_{14}O_5$. Вычислено: С 56,07; Н 6,59%.

При обработке 5-окси-γ-лактокислоты (XV) диазометаном получен ее метиловый эфир, который после кристаллизации из небольшого количества эфира плавится при 86—87° и дает резкую депрессию с изомерным 5-окси-γ-лактоэфиром (VII). Найдено: С 57,94; 58,0; Н 7,06; 6,80%. $C_{11}H_{16}O_5$. Вычислено: С 57,88; Н 7,07%.

Транс-син-транс-кислота (II) и **ее ангидрид** (XXIV). К раствору 0,3 *г* едкого кали в 5 *мл* воды и 15 *мл* метанола прибавили 1,2 *г* цис-транс-транс-диэфира (XXI) и смесь кипятили 2 часа, после чего метанол отогнали в вакууме, водный раствор экстрагировали эфиром и подкислили соляной кислотой. Выделившееся масло экстрагировали эфиром, высушили сульфатом натрия, и эфир отогнали. Жидкую смесь полуэфиров (XXII) и (XXIII) прибавили к раствору 2,8 *г* натрия в 80 *мл* абсолютного метанола и кипятили 19 час., после чего метанол отогнали, остаток растворили в воде, упарили на водяной бане до густой кашицы, осадок солей отфильтровали, промыли метанолом, растворили в воде и подкислили. Полученный полукристаллический продукт изомеризации промыли на фильтре 20%-ным водным ацетоном, при этом выделено 120 *мг* транс-транс-транс-кислоты (XVII) с т. пл. 155 — 157°, не дающей депрессии с описанным выше образцом.

Жидкий остаток при стоянии частично закристаллизовался, кристаллический продукт отфильтровали, промыли 10%-ным водным ацетоном и получили 50 *мг* транс-цис-транс-кислоты (II) с т. пл. 142—144°. Из остатка при дальнейшем стоянии выделено 280 *мг* кристаллического вещества с т. пл. 110—120°, кристаллизацией которого из водного ацетона выделено еще 50 *мг* транс-цис-транс-кислоты (II) с т. пл. 143—145°. После повторной кристаллизации из 10%-ного водного ацетона чистая транс-цис-транс-кислота (II) имеет постоянную т. пл. 146 — 147° и отличается от всех описанных ранее стереоизомеров. Найдено: С 59,95; 60,12; Н 8,17; 8,07%. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено: С 59,98; Н 8,05%.

Для получения ангидрида смесь 40 *мг* транс-цис-транс-кислоты (II) и из 0,5 *мл* хлористого ацетила кипятили 1 час, летучие продукты отогнали в вакумуе, и кристаллы промыли петролейным эфиром. После кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром выделено 20 *мг* транс-цис-транс-ангидрида (XXIV) с т. пл. 98—99°, который отличается от всех описанных ранее и дает резкую депрессию с транс-транс-транс-ангидридом. Найдено: С 65,72; Н 7,78%. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено: С 65,91; Н 7,74%.

ВЫВОДЫ

1. Исследована стереохимия окисления ангидрида цис-цис-3,4-диметил-Δ^1-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (III) при помощи перуксусной кислоты и показано, что эта реакция идет в обоих возможных пространственных направлениях с образованием изомерных α- и β-окисей (IV) и (V), конфигурация которых доказана рядом химических превращений.

2. Путем восстановления 5-кето-γ-лактокислоты (XII), по Клеммен-сену, осуществлен синтез цис-цис-транс-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (I), конфигурация которой доказана превращением ее диэфира (XVI) в описанную ранее транс-транс-транс-кислоту (XVII).

3. При изучении частичного омыления цис-транс-транс-диэфира (XXI) и изомеризации смеси соответствующих полуэфиров (XXII) и (XXIII)

получена транс-цис-транс-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (II), отличная от других семи описанных стереоизомеров.

4. В результате проведенных исследований получены все восемь теоретически возможных стереоизомеров 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты, конфигурация и превращения которых отвечают общим представлениям конформационного анализа.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1244.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 471.
3. В. Ф. Кучеров, Г. М. Сегаль и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1253.
4. В. Ф. Кучеров, Г. М. Сегаль и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 673.
5. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1091.
6. В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1058.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

И. Н. НАЗАРОВ, Ю. А. ТИТОВ и А. И. КУЗНЕЦОВА

СТРУКТУРНАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ДИЕНОВЫХ КОНДЕНСАЦИЙ 2-ФЕНИЛБУТАДИЕНА И ТРАНС-1-ФЕНИЛБУТАДИЕНА С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ДИЕНОФИЛАМИ

Настоящая работа является продолжением проводящегося в нашей лаборатории систематического исследования закономерностей диенового синтеза, в частности, его структурной направленности.

Реакция диенового синтеза несимметрично замещенных диенов с несимметричными диенофилами может идти в двух направлениях с образованием структурно-изомерных аддуктов. Ранее проведенными работами на примере диеновых конденсаций алкилбутадиенов с несимметричными диенофилами [1], а также димеризации изопрена [2] и пиперилена [3] было показано, что практически во всех исследованных случаях образуется смесь обоих возможных структурных изомеров. Очевидно, что соотношение их должно зависеть от природы заместителей как в диене, так и в диенофиле. В данной работе эта зависимость исследована на примере диеновых конденсаций 2-фенилбутадиена и транс-1-фенилбутадиена с несимметричными диенофилами.

При конденсации 2-фенилбутадиена с несимметричными диенофилами возможно образование аддуктов пара-(I) и мета-(II) ориентации

C_6H_5, X (I) ← C_6H_5 + X → C_6H_5, X (II)

Альдер и Хайдн [4] при конденсации 2-фенилбутадиена с акриловой и пропиоловой кислотами, акролеином и стиролом смогли выделить лишь пара-изомер (I). Пара-изомер был также выделен при реакции 2-фенилбутадиена с цианистым винилиденом [5] и метиленмалоновым эфиром [6]. Однако Мику и сотрудникам [7] при конденсации 2-фенилбутадиена с акриловой кислотой, ее амидом и нитрилом удалось доказать наличие в смеси аддуктов 12—30% мета-изомера (II). Интересно отметить, что при конденсации с фенилацетиленом, акролеином, 2-винилпиридином и этиловым эфиром акриловой кислоты этими же исследователями был выделен только пара-изомер.

Нами были проведены конденсации 2-фенилбутадиена с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот, а также со стиролом. При конденсации 2-фенилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты, проводившейся при 150° в течение 5 час., с выходом 73% была получена смесь пара- и мета-аддуктов (III) и (IV).

Щелочное омыление аддуктов привело к смеси кислот (V) и (VI), кристаллизацией которой из водного метанола были выделены пара-кислота (V) и мета-кислота (VI) в отношении 4,5 : 1. Для доказательства строения пара-кислота была переведена в метиловый эфир, при дегидрировании и

последующем омылении которого была получена *p*-фенилбензойная кислота с общим выходом 54%. Аналогичным рядом реакций мета-кислота (VI) была переведена с выходом 58% в *m*-фенилбензойную кислоту.

C_6H_5, CO_2CH_3 (III) → CO_2H (V) → 3 стадии → CO_2H, C_6H_5

C_6H_5 + CO_2CH_3 → (IV) C_6H_5, CO_2CH_3 → (VI) C_6H_5, CO_2H → 3 стадии → C_6H_5, CO_2H

В результате конденсации 2-фенилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты при температуре 0—20° в течение месяца с выходом 58% была получена смесь аддуктов, при омылении которой в отношении 7,3 : 1 были выделены пара-кислота (V) и мета-кислота (VI), идентичные полученным ранее. Таким образом, при снижении температуры опыта количество мета-изомера несколько уменьшается.

Конденсация 2-фенилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты при 150° в течение 5 час. привела к образованию смеси аддуктов (VII) и (VIII) с выходом 51%; при омылении ее была получена смесь кислот (IX) и (X), из которой кристаллизацией и хроматографированием на окиси алюминия были выделены твердая пара-кислота (IX) и жидкая мета-кислота (X) в отношении 14 : 1

C_6H_5, CH_3, CO_2CH_3 (VII) → C_6H_5, CH_3, CO_2H (IX) → C_6H_5, CH_3 → C_6H_5, CO_2H

C_6H_5 + H_3C, CO_2CH_3 → (VIII) C_6H_5, CO_2CH_3, CH_3 → (X) C_6H_5, CO_2H, CH_3 → C_6H_5, CH_3 → C_6H_5, CO_2H

Дегидрирование кислоты (IX) с палладием на угле дало *p*-фенилтолуол, при окислении которого разбавленной азотной кислотой под давлением была получена *p*-фенилбензойная кислота. Дегидрирование и последующее окисление кислоты (X) в аналогичных условиях привело к *m*-фенилбензойной кислоте. Таким образом, замена акрилового эфира на метакриловый в диеновой конденсации с 2-фенилбутадиеном приводит к снижению общего выхода смеси аддуктов и содержания в ней мета-изомера.

Конденсация 2-фенилбутадиена со стиролом проводилась кипячением

раствора компонентов в ксилоле с обратным холодильником в течение 50 час.

Полученный с выходом 54% аддукт при дегидрировании с палладием на угле дал кристаллический продукт дегидрирования. Из 7 *г* последнего кристаллизацией из этилацетата и хроматографированием на окиси алюминия было получено 6,4 *г* (91%) чистого *p*-терфенила, отвечающего аддукту (XI). Соответствующего аддукту (XII) *m*-терфенила в продуктах дегидрирования обнаружить не удалось. Таким образом, несмотря на улучшение методик дегидрирования и разделения по сравнению с примененными Альдером и Хайдном [4], мы также не смогли доказать наличие мета-изомера (XII) в смеси аддуктов.

При конденсации 1-фенилбутадиена с несимметричными диенофилами могут образовываться аддукты орто-(XIII) и мета-ориентации (XIV), в каждом из которых возможно цис- или транс-расположение фенильной группы и функциональной группы диенофила

До настоящего времени в литературе были описаны конденсации 1-фенилбутадиена с акриловой кислотой [8—12], ее этиловым эфиром [11, 12], нитрилом [13,14], амидом [13] и хлорангидридом [13], а также с пропиоловой [13], 4,4,4-трифторкротоновой [15] и итаконовой [16] кислотами, цитраконовым ангидридом [16], метилвинилкетоном [11,14] и акролеином [8—10, 12, 17]. Во всех этих случаях удалось выделить только орто-аддукты с различным содержанием цис- и транс-изомеров. Правда, Мик, Лоренци и Кристол [8] при дегидрировании аддукта 1-фенилбутадиена с акриловой кислотой выделили небольшое количество загрязненной кислоты, которую они сочли за *m*-фенилбензойную кислоту, хотя строение ее доказано не было.

Для конденсации с 1-фенилбутадиеном (как и с 2-фенилбутадиеном) нами были избраны в качестве несимметричных диенофилов метиловые эфиры акриловой и метакриловой кислот, а также стирол. Конденсация транс-1-фенилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты при 150° в течение 3 час. привела с выходом 61% к смеси аддуктов (XV) и (XVI).

При щелочном омылении аддуктов была получена смесь соответствующих структурных и пространственных изомеров (XVII)—(XX). Кристаллизацией из этой смеси были выделены ранее известные [8—12] орто-транс-(XVII) и орто-цис (XVIII) кислоты в соотношении 8 : 1. В остатках от их выделения после этерификации, дегидрирования и омыления была

обнаружена *m*-фенилбензойная кислота в количестве, которое отвечает соотношению орто- и мета-изомеров в исходной смеси аддуктов 39 : 1.

(XV) (XVI) (XVII) (XVIII) (XIX) (XX)

3 стадии

CH_3ONa

При конденсации транс-1-фенилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты при 150° в течение 3 час. была получена с выходом 38% смесь аддуктов (XXI) и (XXII), щелочное омыление которой привело к смеси кислот (XXIII).— (XXVI)

(XXI) (XXII) (XXIII) (XXIV) (XXV) (XXVI)

2 стадии

Кристаллизацией из этилацетата и водного метанола были выделены кислоты орто-ряда (XXIII) и (XXIV) в соотношении 2,5 : 1. Орто-расположение заместителей в (XXIII) и (XXIV) было доказано дегидрированием их с последующим окислением продуктов дегидрирования в *o*-фенилбензойную кислоту. Получить в чистом виде кислоты мета-ряда (XXV) и (XXVI) не удалось, но в результате дегидрирования и окисления остатка от выделения кислот (XXIII) и (XXIV), помимо *o*-фенилбензойной кислоты, была получена также *m*-фенилбензойная кислота, количество которой соответствует соотношению орто- и мета-аддуктов в исходной смеси 13,3 : 1.

Для доказательства пространственного строения (XXIII) и (XXIV) была проведена конденсация бутадиена с транс-α-метилкоричной кислотой в растворе бензола при 200° в течение 20 час. При этом был получен аддукт (XXVII) с выходом 16%

C_6H_5, CH_3, CO_2H, H_3C

(XXVII) (XXVIII) (XXIII) (XXIX) (XXIV)

Поскольку взаимное расположение функциональных групп в диенофиле всегда сохраняется в аддукте, то в (XXVII) фенильная и карбоксильная группы должны находиться в транс-положении. Оказалось, что продукт гидрирования (XXVII) идентичен с продуктом гидрирования (XXIII), (XXVIII), но дает резкую депрессию с продуктом гидрирования (XXIV), (XXIX). Этим доказывается транс-расположение фенильной и карбоксильной групп в кислоте (XXIII). Кислоте же (XXIV), очевидно, следует приписать цис-расположение этих групп. Таким образом, в составе аддуктов орто-ряда отношение транс-цис-изомеров уменьшается при переходе от эфира акриловой к эфиру метакриловой кислоты с 8 : 1 до 2,5 : 1. Уменьшение относительного содержания в смеси транс-изомера при замене водорода в α-положении диенофила на метильную группу, возможно, является общим правилом. Так, Назаров, Кучеров и Андреев [18] при конденсации винилциклогексена с малеиновым ангидридом выделили ~ 10% соответствующего транс-изомеру анти-цис-ангидрида, тогда как при конденсации с цитраконовым ангидридом теми же авторами [19] был выделен лишь соответствующий цис-изомеру син-цис-ангидрид.

С целью изучить влияние на структурную направленность увеличения объема заместителя в α-положении диенофила мы пытались провести также конденсацию транс-1-фенилбутадиена с этиловым эфиром α-изопропилакриловой кислоты. Однако полученный нами (150°; 50 час.) выход аддукта не превышал 3—4% и установить его строение не удалось.

Конденсация транс-1-фенилбутадиена со стиролом в кипящем ксилоле в течение 50 час. привела с выходом 33% к смеси аддуктов (XXX) и (XXXI)

Прп дегидрировании этой смеси и хроматографировании продуктов дегидрирования на окиси алюминия были получены *o*- и *m*-терфенилы, количество которых отвечает соотношению орто- и мета-изомеров в исходной смеси 8,1 : 1. На примере проведенных конденсаций нам впервые удалось выделить мета-изомер из аддуктов с транс-1-фенилбутадиеном.

Согласно широко распространенным взглядам [20, 21] на механизм диенового синтеза, соотношение образующихся прп этой реакции структурных изомеров определяется полярностью молекул диена и диенофила, вызванной введением в них заместителей. Поскольку при конденсации 1- и 2-фенилбутадиенов со стиролом реагирующие молекулы имеют одинаковые заместители, вызывающие одинаковую полярность диена и диенофила, то с изложенной точки зрения в обоих случаях должен получаться мета-изомер. Однако в действительности в первом случае нами был получен преимущественно орто-изомер, а во втором — исключительно пара-изомер. Сопоставление этих результатов с имеющимися литературными данными [22] подтверждает вывод, что полярность молекул не является определяющим фактором в структурной направленности диенового синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-фенилбутадиен [23] был получен конденсацией ацетофенона с ацетиленом, гидрированием полученного ацетиленового спирта в метилфенилвинилкарбинол и дегидратацией последнего с бисульфатом калия в вакууме 80 — 100 *мм*. Диен имел т. кип. 79 — 81° (19 *мм*); n_D^{20} 1,5480; λ_{max} 241 $m\mu$; ε 11 300 (в этаноле).

1-Фенилбутадиен [24] был получен реакцией кротонового альдегида с фенилмагнийбромидом и дегидратацией образующегося при этом фенилпропенилкарбинола с бисульфатом калия в вакууме 30—40 *мм*. Константы полученного диена [т. кип. 79 — 80° (9 *мм*); n_D^{20} 1,6082; λ_{max} 279 $m\mu$; ε 28 500 в этаноле] отвечают транс-изомеру [25].

Аддукты омылялись кипячением с 1,5-2-кратным избытком 10%-ного раствора едкого натра в метаноле в течение 1—3 час. После отгонки метанола неомылившиеся продукты удалялись экстракцией эфиром, остаток подкислялся концентрированной соляной кислотой и выделившиеся кислоты экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния и перегонялись в вакууме.

Конденсация 2-фенилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты. 1) 27 *г* 2-фенилбутадиена, 32 *г* метилового эфира акриловой кислоты и 0,1 *г* пирогаллола нагревались в стальной ампуле при 150° в течение 5 час. После разгонки в вакууме получено 32,5 *г* (выход 73%) смеси аддуктов (III) и (IV) с т. кип. 165—166° (6 мм). Найдено: С 78,03; 78,18; Н 7,55; 7,63%. $C_{14}H_{16}O_2$. Вычислено: С 77,75; Н 7,46%.

Омыление 30 *г* смеси аддуктов дало 24,6 *г* (выход 86%) смеси кислот (V) и (VI), из которой кристаллизацией из водного метанола выделено 17,2 *г* пара-кислоты (V) с т. пл. 157—158° и 3,8 *г* мета-кислоты (VI) с т. пл. 89—90°. Соотношение пара- и мета-изомеров в смеси аддуктов равно 4,5 :1.

1,5 *г* кислоты (V) этерифицировались 10-часовым кипячением с 20 *мм* метанола и 0,1 *мл* концентрированной соляной кислоты. Полученный эфир с т. пл. 58—59° дегидрировался нагреванием с 0,4 *г* 30%-ного палладия на угле при 320° в течение 10 час. Омылением продукта дегидрирования было получено 0,8 *г* (выход 54% на V) *p*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 225—226°, которая не дала депрессии с заведомым образцом.

3,8 *г* кислоты (VI) этерифицировались кипячением в метаноле с добавкой 0,1 *мл* концентрированной соляной кислоты в течение 10 час. Полученный эфир [т. кип. 182—183° (17 *мм*); n_D^{23} 1,5528] дегидрировался нагреванием с 1 *г* 30%-ного палладия на угле при 320° в течение 10 час. При омылении продукта дегидрирования было получено 2,2 *г* (выход 58% на VI) *m*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 162—163°, которая не дала депрессии с заведомым образцом.

2) 15 *г* 2-фенилбутадиена, 40 *г* метилового эфира акриловой кислоты и 0,1 *г* пирогаллола выдерживались в течение 10 дней при 0°, затем в течение 20 дней при комнатной температуре. Непрореагировавший диенофил отгонялся в вакууме при комнатной температуре; вакуумная разгонка остатка дала 14,5 *г* (выход 58%) смеси аддуктов (III) и (IV) с т. кип. 161—164° (5 *мм*). При омылении смеси аддуктов было получено 12,5 *г* (выход 91%) смеси кислот (V) и (VI), кристаллизация которой из водного метанола дала 9 *г* пара-кислоты (V) и 1,25 *г* мета-кислоты (VI), которые не дали депрессии с соответствующими кислотами, полученными в предыдущем опыте. Соотношение пара- и мета-аддуктов равно 7,3 : 1.

Конденсация 2-фенилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты. 30 *г* 2-фенилбутадиена, 40 *г* метилового эфира метакриловой кислоты и 0,1 *г* пирогаллола нагревались в стальной ампуле при 150° в течение 5 час. После разгонки в вакууме было получено 27 *г* (выход 51%) смеси аддуктов (VII) и (VIII) с т. кип. 160—164° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5468. Омыление 25 *г* аддуктов дало 22 *г* (выход 94%) смеси кислот (IX) и (X). Найдено: С 77,82; 77,90; Н 7,43; 7,49%. $C_{14}H_{16}O_2$. Вычислено: С 77,75; Н 7,46%.

Кристаллизацией смеси кислот (IX) и (X) из водного метанола и этилацетата было выделено 18,1 *г* пара-кислоты (IX) с т. пл. 139—140°. Остаток подвергался хроматографированию на окиси алюминия, причем было получено 1,3 *г* жидкой мета-кислоты (X) и 0,15 *г* пара-кислоты (IX) с т. пл. 139—140°. Соотношение пара- и мета-изомеров в смеси аддуктов равно 14 : 1.

3 *г* кислоты (IX) декарбоксилировались и дегидрировались 8-часовым нагреванием с 0,8 *г* 30%-ного палладия на угле при 320°. Получено 2 *г* (выход 85%) *p*-фенилтолуола (т. пл. 45—46°), при окислении его посредством 30 *мл* 10%-ной азотной кислоты нагреванием в автоклаве при 220° в течение 2 час. было получено 1,5 *г* (выход 66%) *p*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 225—226°, которая не дала депрессии с заведомым образцом.

Аналогично предыдущему, из 1,3 *г* жидкой кислоты (X) при дегидрировании с палладием на угле и окислении азотной кислотой было получено 0,5 *г* [выход 33% на (X)] *m*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 162—163°, которая не дала депрессии с заведомым образцом.

Конденсация 2-фенилбутадиена со стиролом. 30 *г* 2-фенилбутадиена, 30 *г* стирола, 0,3 *г* пирогаллола и 40 *мл* *o*-ксилола кипятились с обратным холодильником в течение 50 час. После разгонки в вакууме получено 22 *г* (выход 54%) аддукта (XI) с т. кип. 210—215° (10 *мм*). Найдено: С 92,15; 2,25; Н 7,61; 7,52%. $C_{18}H_{18}$. Вычислено: С 92,27; Н 7,73%.

8 г аддукта дегидрировались нагреванием с 2 г 30%-ного палладия на угле при 360—370° в течение 12 час. Получено 7 г (выход 87%) твердого продукта дегидрирования, из которого кристаллизацией из этилацетата и хроматографированием на окиси алюминия было выделено 6,4 г терфенила с т. пл. 210—211°, не давшего депрессии с заведомым образцом. Выделенный пара-изомер составляет 91% продукта дегидрирования. Наличие *m*-терфенила доказать не удалось.

Конденсация транс-1-фенилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты. 30 г транс-1-фенилбутадиена, 35 г метилового эфира акриловой кислоты и 0,1 г пирогаллола нагревались в стальной ампуле при 150° в течение 3 час. После разгонки в вакууме получено 30,5 г (выход 61%) смеси аддуктов (XV) и (XVI) с т. кип. 144 — 149° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5372. Найдено: C 77,92; 77,85; H 7,52; 7,65%. $C_{14}H_{16}O_2$. Вычислено: C 77,75; H 7,46%.

При омылении этой смеси было получено 23,5 г (выход 80%) твердой смеси кислот (XVII)—(XX). Кристаллизацией последней из ацетона и водного метанола было получено 17,6 г орто-транс-кислоты (XVII) с т. пл. 104—105°, 2,3 г орто-цис-кислоты (XVIII) с т. пл. 119—120° и 2,3 г жидкого остатка.

5 г орто-транс-кислоты (XVII) этерифицировались 3-часовым кипячением в метаноле с 0,1 *мл* концентрированной соляной кислоты. Полученный эфир дегидрировался 10-часовым нагреванием с 1 г 30%-ного палладия на угле при 310°. Омылением продукта дегидрирования было получено 2,8 г [выход 56% на (XVII)] *о*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 111—112°, которая не дала депрессии с заведомым образцом.

1,5 г орто-цис-кислоты (XVIII) этерифицировались кипячением в метаноле с 0,1 *мл* концентрированной соляной кислоты в течение 5 час. Растворитель отгонялся в вакууме, остаток изомеризовался кипячением в течение 10 час. с 30 *мл* 1 *М* раствора метилата натрия. Омыление продукта изомеризации дало 0,9 г орто-транс-кислоты (XVII) с т. пл. 104—105°, которая не дала депрессии с ранее полученным образцом.

2,3 г жидкого остатка этерифицировались 3-часовым кипячением в метаноле с 0,1 *мл* концентрированной соляной кислоты. Полученные эфиры дегидрировались нагреванием с 1 г 30%-ного палладия на угле при 310° в течение 20 час. При омылении продуктов дегидрирования по обычной методике из неомыленной части было выделено 0,34 г дифенила с т. пл. 68—69° (выход 21%), который не дал депрессии с заведомым образцом. Омыление дало также 1,3 г (выход 56%) смеси кислот, кристаллизацией которой из водного метанола было выделено 0,5 г *о*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 111—112° и 0,15 г *m*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 162—163°; обе кислоты не дали депрессии с заведомыми образцами. Содержание *m*-кислоты в жидком остатке составляет 23%; это отвечает соотношению орто- и мета-аддуктов в исходной смеси 39 : 1.

Конденсация транс-1-фенилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты. 30 г транс-1-фенилбутадиена, 30 г метилового эфира метакриловой кислоты и 0,1 г пирогаллола нагревались в стальной ампуле при 150° в течение 3 час. После разгонки в вакууме получено 20,1 г (выход 38%) смеси аддуктов (XXI) и (XXII) с т. кип. 145 — 150° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5293. Омыление смеси аддуктов дало 17,6 г (выход 94%) твердой смеси кислот (XXIII) — (XXVI). Найдено: C 77,57; 77,58; H 7,41; 7,47%. $C_{14}H_{16}O_2$. Вычислено: C 77,75; H 7,46%.

Кристаллизацией 16,5 г смеси кислот из этилацетата и водного метанола было выделено 8,9 г орто-транс-кислоты (XXIII)* с т. пл. 145—146°, 3,5 г орто-цис-кислоты (XXIV) с т. пл. 92 — 93° и 3,1 г жидкого остатка.

* Цис- и транс-изомеры считаются по взаимному расположению фенильной и карбоксильной групп.

3 *г* орто-транс-кислоты (XXIII) декарбоксилировались и дегидрировались 5-часовым нагреванием при 320° с 0,7 *г* 30%-ного палладия на угле. При окислении продукта дегидрирования при помощи 50 *мл* 5%-ной азотной кислоты нагреванием в автоклаве в течение 2 час. при 220° было получено 1,75 *г* [выход 64% на (XXIII)] *о*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 111—112°, которая не дала депрессии с заведомым образцом.

1 *г* орто-транс-кислоты (XXIII) гидрировался в растворе 20 *мл* этанола над 50 *мг* 15%-ного палладия на угле. После поглощения 1,08 *М* водорода (теоретически 104 *мл* при 20° и 760 *мм*) гидрирование прекратилось. Растворитель был отогнан, и остаток перекристаллизован из этанола. Получено 0,9 *г* (выход 89%) кислоты (XXVIII) с т. пл. 98—99°, которая не дала депрессии с полученным ниже заведомым образцом транс-кислоты.

3 *г* орто-цис-кислоты (XXIV) декарбоксилировались и дегидрировались 8-часовым нагреванием при 320° с 1 *г* 30%-ного палладия на угле. Продукт дегидрирования был окислен при помощи 30 *мл* 10%-ной азотной кислоты нагреванием в автоклаве при 220° в течение 2 час. Получено 1,4 *г* [выход 51% на (XXIV)] *о*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 111—112°, которая не дала депрессии с заведомым образцом.

1 *г* орто-цис-кислоты (XXIV) гидрировался над 50 *мг* 15%-ного палладия на угле в растворе 20 *мл* этанола. Гидрирование прекратилось после поглощения 1,07 *М* водорода. Получено 0,92 *г* (выход 91%) кислоты (XXIX) с т. пл. 150—151°, проба смешения которой с полученной ниже транс-кислотой (XXVIII) расплавилась при 52—60°.

3,1 *г* жидкого остатка декарбоксилировались и дегидрировались 12-часовым нагреванием при 320° с 1 *г* 30%-ного палладия на угле. Продукт дегидрирования был окислен при помощи 30 *мл* 10%-ной азотной кислоты нагреванием в автоклаве при 220° в течение 2 час. Получено 1,6 *г* (выход 56% на жидкий остаток) смеси кислот, кристаллизацией которой из водного метанола было выделено 0,7 *г* *о*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 111—112° и 0,4 *г* *m*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 162—163°; обе кислоты не дали депрессии с заведомыми образцами. Содержание мета-изомера в жидком остатке составляет 36%; это отвечает соотношению орто- и мета-аддуктов в исходной смеси 13,3 : 1.

Конденсация бутадиена с транс-α-метилкоричной кислотой. 5 *г* транс-α-метилкоричной кислоты (т. пл. 74°), 25 *мл* бутадиена, 75 *мл* бензола и 0,1 *г* гидрохинона нагревались в стальной ампуле при 200° в течение 20 час. После отгонки растворителя в вакууме и перекристаллизации остатка из этанола получено 1,1 *г* (выход 16%) аддукта (XXVII) с т. пл. 83—85°. Найдено: С 78,02; 77,94; Н 7,49; 7,58%. $C_{14}H_{16}O_2$. Вычислено: С 77,75; Н 7,46%.

1 *г* аддукта (XXVII) гидрировался над 50 *мл* 15%-ного палладия на угле в растворе 20 *мл* этанола. Гидрирование прекратилось после поглощения 1,1 *М* водорода. После отгонки растворителя и перекристаллизации остатка из этанола получено 0,85 *г* (выход 84%) 1-метил-2-фенил циклогексанкарбоновой кислоты с заведомым транс-расположением фенильной и карбоксильной групп (XXVIII). Кислота имеет т. пл. 98—99°.

Конденсация транс-1-фенилбутадиена со стиролом. 30 *г* транс-1-фенилбутадиена, 30 *г* стирола, 40 *мл* *о*-ксилола и 0,3 *г* пирогаллола нагревались при кипении с обратным холодильником в течение 50 час. После разгонки в вакууме получено 18 *г* (выход 33%) смеси аддуктов (XXX) и (XXXI) с т. кип. 190—198° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5912. Найдено: С 92,40; 92,34; Н 7,54; 7,40%. $C_{18}H_{18}$. Вычислено: С 92,27; Н 7,73%.

Раствор 3,3 *г* смеси аддуктов в 10 *мл* бензола дегидрировался многократным пропусканием над 10%-ным палладием на угле при 350°. После отгонки растворителя в вакууме получено 3,1 *г* продуктов дегидрирования. При хроматографировании их на окиси алюминия было выделено

0,4 *г* жидкого недегидрированного продукта, 2,2 *г* *о*-терфенила с т. пл. 59—60° и 0,28 *г* *m*-терфенила с т. пл. 84—85°. Как *о*-, так и *m*-терфенил не дали депрессии с заведомыми образцами. Соотношение орто- и мета-аддуктов в исходной смеси равно 8,1 : 1 (по соотношению терфенилов).

ВЫВОДЫ

1. Проведены конденсации 2-фенилбутадиена с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот, а также стиролом. При переходе от акрилового эфира к метакриловому количество мета-изомера в образующейся смеси аддуктов значительно уменьшается. При конденсации со стиролом выделен лишь пара-изомер.

2. Исследована структурная и пространственная направленность конденсаций транс-1-фенилбутадиена с теми же диенофилами. Во всех случаях в смеси аддуктов обнаружены мета-изомеры. При переходе от акрилового эфира к метакриловому уменьшается содержание в смеси аддуктов транс-орто-изомера по сравнению с цис-орто-изомером.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова и Н. В. Кузнецов, Ж. общ. химии 25, 88 (1955).
2. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова и Н. В. Кузнецов, Ж. общ. химии 25, 307 (1955).
3. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов и А. И. Кузнецова, Ж. общ. химии 25, 320 (1955).
4. K. Alder, J. Haydn, Ann. 570, 201 (1950).
5. S. J. Averill, H. L. Trumbull, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1159 (1954).
6. H. E. Zimmerman, H. J. Giallombardo, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6259 (1956).
7. J. S. Meek, D. E. Ramey, S. J. Cristol, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5563 (1951).
J. S. Meek, F. J. Lorenzi, S. J. Cristol, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1830 (1949).
9. K. Alder, H. Vagt, W. Vogt, Liebigs Ann. Chem. 565, 135 (1949).
10. E. Lehmann, W. Paasche, Ber. 68, 1146 (1935).
11. G. A. Ropp, E. C. Coyner, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1832 (1949).
12. G. Blumenfeld, Ber. 74, 524 (1941).
13. J. S. Meek, B. T. Poon, R. T. Merrow, S. J. Cristol, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2669 (1952).
14. L. Reich, E. J. Becker, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1834 (1949).
15. E. T. McBee, C. W. Roberts, C. G. Hsu, J. Amer. Chem. Soc. 78, 3393 (1956).
16. K. Alder, J. Haydn, B. Krüger, Ber. 86, 1372 (1953).
17. J. W. Cook, C. L. Hewett, J. Chem. Soc. 1936, 62.
18. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 715.
19. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 78.
20. B. J. F. Hudson, R. Robinson, J. Chem. Soc. 1941, 715.
21. R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 64, 3059 (1942).
22. C. W. Smith, D. G. Norton, S. A. Ballard, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5273 (1951).
23. И. Н. Назаров, В. Ф. Рябченко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1370.
24. E. A. Braude, J. S. Fawcett, A. A. Webb, J. Chem. Soc. 1954, 1049.
25. O. Grummith, F. J. Cristoph, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4157 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 7

С. В. МАРКОВА, П. А. БАЖУЛИН, В. И. СТАНКО и А. Ф. ПЛАТЭ

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

СООБЩЕНИЕ 11. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДИЦИКЛОПЕНТИЛА И ДИЦИКЛОПЕНТИЛАЛКАНОВ

Данная работа является продолжением работ [1—10] по исследованию спектров комбинационного рассеяния углеводородов, проводимых в оптической лаборатории Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР и в лаборатории Комиссии по спектроскопии совместно с Институтом органической химии имени Н. Д. Зелинского Академии наук СССР. В настоящем сообщении приводятся результаты исследований восьми углеводородов — дициклопентила и дициклопентилалканов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе приведены следующие параметры линий комбинационного рассеяния: частоты ($\Delta\nu$), интенсивности в максимуме линий (I_0), интегральные интенсивности (I_∞), степень деполяризации (ρ) и ширина линий (δ). Частоты и интенсивности в максимуме измерялись на спектрографе ИСП-51 методом, описанным в работе [11]. Интегральная интенсивность измерялась на приборе с дифракционной решеткой, сконструированном Сущинским [12]. В качестве осветителя применялся шестиламповый цилиндрический осветитель. Объективы входного и выходного коллиматоров спектрографа имели $f=1600$ *мм* и $d/f=1/12$. Решетка имела 600 штрихов/*мм*, дисперсия на выходной щели 5,5 Å/*мм*. Приемником служил фотоумножитель ФЭУ-17, сигнал от которого усиливался усилителем переменного тока и регистрировался потенциометром ЭПП-09. Для контроля стабильности работы установки была использована возбуждающая синяя линия ртути, которая записывалась каждый раз непосредственно после записи спектра. Все результаты выражены в шкале, где интегральная интенсивность линии 802 $см^{-1}$ циклогексана принята равной 500. При записи спектров ширина щелей составляла 5 $см^{-1}$. Это позволяло получать контур линий без заметных искажений. Интегральная интенсивность измерялась по контуру планиметрированием. Непосредственно по этим спектрограммам измерялась и ширина линий. Однако проследить контур линий на достаточно большом интервале нам не удалось, так как изучаемые линии частично перекрывались. Поэтому при изучении интегральной интенсивности приходилось использовать для измерений лишь часть линии, ограничивая ее определенным интервалом по оси $\Delta\nu$. Такое усечение измеряемой линии непременно приводило к систематическим ошибкам из-за неполного учета интенсивности на концах линий.

Для исключения этой ошибки была использована методика, разработанная Сущинским [12]. В наших измерениях мы ограничивали контур линии по оси частот интервалом, равным ее четырехкратной ширине, и вносили соответствующие поправки. Спектры исследованных нами веществ состояли, как правило, из слабых и диффузных линий. Это сильно затрудняло измерение интегральных интенсивностей, поэтому мы ограничились измерением лишь отдельных наиболее сильных линий в спектре. Средняя ошибка измерения интегральной интенсивности составляла ~10%.

Степень деполяризации линий комбинационного рассеяния измерялась на спектрографе Цейсса с камерой $f = 270$ *мм* и дисперсией 27 Å/*мм* в области синей линии. Для съемки был сконструирован специальный осветитель. Свет от двух ртутных ламп ПРК-2 фокусировался на сосудик при помощи цилиндрических линз, параметры которых были рассчитаны так, что они одновременно ограничивали апертуру падающего света в вертикальном направлении. Ограничители апертуры в горизонтальном направлении не применялись, так как известно, что аппаратурные поправки вдоль оси сосудика невелики [13]. Осветитель был повернут вокруг горизонтальной оси на 45°, чтобы сделать равными условия отражения на призмах обеих компонент. Рассеянный свет через конденсор освещал щель, на которой были укреплены одна над другой две поляроидные пленки так, что их оптические оси были перпендикулярны. Для уменьшения возможности попадания в спектрограф паразитного света от стенок сосуда в качестве конденсора была применена трехлинзовая система, описанная в [14]. Для измерения степени деполяризации были сняты вещества, тщательно исследованные другими авторами, и построен градуировочный график. В качестве реперных были взяты следующие линии: CCl_4 : 217 $см^{-1}$ (0,84), 313 $см^{-1}$ (0,87), 459 $см^{-1}$(0,04) [15]; дипропенил: 1657 $см^{-1}$ (0,34), 1668 $см^{-1}$ (0,35) [16]; циклогексан: 802 $см^{-1}$ (0,06); 1029 $см^{-1}$ (0,70) [17]; нитробензол: 1345 $см^{-1}$ (0,29) [18]. По результатам измерений при помощи градуировочного графика определялись истинные значения степени деполяризации. Ошибка измерения степени деполяризации у интенсивных линий составляла 10%, у слабых и частично перекрывающихся линий достигала 25%.

Результаты измерений

Ниже приведены результаты измерений частот, интенсивностей в максимуме и степени деполяризации линий. В скобках после значения частоты первая цифра указывает интенсивность в максимуме, вторая — степень деполяризации. Результаты измерений интегральной интенсивности и ширины линий приведены отдельно в табл. 1. Для характеристики линий приняты следующие обозначения: ш — широкая; р — резкая; фон — линия расположена на фоне значительной интенсивности; дв — двойная; (?) — возможно, что линия является повторением от другой возбуждающей; п — поляризованная; дп — деполяризованная.

Таблица 1

Интегральная интенсивность и ширина некоторых линий пятичленных дициклических углеводородов

Вещество	$\Delta\nu$ в $см^{-1}$	I_∞	$\Delta\nu$ в $см^{-1}$	I_∞	δ в $см^{-1}$	$\Delta\nu$ в $см^{-1}$	I_∞	δ в $см^{-1}$
Дициклопентил	319	135	896	150	10	1448	260	15
Дициклопентилметан	290	150	896	180	12	1447	290	13
1,2-Дициклопентилэтан			894	190	13	1450	300	14
1,3-Дициклопентилпропан			893	180	14	1450	240	14
1,4-Дициклопентилбутан			895	170	13	1449	270	15
1,5-Дициклопентилпентан			895	140	12	1449	240	17
1,1-Дициклопентилэтан			897	160	10	1448	220	10
1,2-Дициклопентилпропан			899	200	14	1449	300	13

Описанные ниже дициклопентил и дициклопентилалканы были получены гидрогенизацией соответственных непредельных углеводородов на холоду под давлением в присутствии скелетного никеля. Непредельные углеводороды были синтезированы в результате взаимодействия Δ^2-циклопентенилхлорида с магнием или с различными магнийорганическими соединениями. Очистка исследованных ниже углеводородов, полученных в результате гидрогенизации, во всех случаях проводилась одинако-

вым образом: сперва углеводород подвергался хроматографической адсорбции на силикагеле, затем перегонялся на колонке эффективностью в 40—45 теоретических тарелок, после чего вновь хроматографировался на силикагеле. Все углеводороды, кроме первых трех, синтезированы впервые. Для каждого углеводорода приведены экспериментально найденные основные константы (температура кипения, удельный вес, показатель преломления). Наряду с температурами кипения, приведенными нами в цитированных ниже работах, специально для настоящего исследования температуры кипения углеводородов ряда $C_5H_9(CH_2)_nC_5H_9$ были определены повторно при одном и том же давлении 10 *мм*. Кроме того, для удобства пользования спектрами при расшифровке нефтяных фракций, для всех углеводородов также приведены в квадратных скобках вычисленные по таблицам Дрейсбаха [19] температуры кипения при 760 *мм* рт. ст. В отдельных случаях указывается степень чистоты углеводородов, определенная криоскопическим методом и равная 98—99%. Температуры замерзания этих углеводородов будут обсуждены в другом месте.

Дициклопентил получен гидрогенизацией ди-(Δ^2-циклопентенила), который был синтезирован при действии Δ^2-циклопентенилхлорида на магний; его свойства [20]: т. кип. 189,5—189,7° (750 *мм*); 64,5—64,6° (10 *мм*); n_D^{20} 1,46429; d_4^{20} 0,8656; степень чистоты 98 ± 0,1 %. Литературные данные [21]: т. кип. 57° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4648; d_4^{20} 0,8669.

Δν: 233 (0), 295 (0), 319 (38; 0,21), 349 (1), 375 (0), 399 (6; 0,52), 414 (1), 526ш (1), 5960ш (1), 809 (0), 841ш (10), 866дв (19); 896 (55; 0,1), 953 (1), 965ш (10; 0,28), 1021 (30; 0,87), 1056ш (6), 1099 (0), 1111 (20; 0,92), 1175 (4), 1189 (4), 1206 (8; 0,34), 1238 (0), 1278 (7), 1290 (7), 1315 (16; 0,61), 1366 (10; 0,81), 1448 (60; 0,98), 1477 (15), 2848 (170), 2865 (280), 2912 (200), 2950 (350), 2963 (350).

Дициклопентилметан получен гидрогенизацией Δ^2-циклопентенилциклопентилметана, синтезированного из циклопентилмагнийбромметана и Δ^2-циклопентенилхлорида; его свойства [22]: т. кип. 83,3 — 83,4° (10 *мм*) [214° (760 *мм*)]; n_D^{20} 1,46777; d_4^{20} 0,8675; степень чистоты 99,1 %. Литературные данные [23]: т. кип. 208 — 210°; n_D^{20} 1,46974; d_4^{20} 0,8710. По-видимому, препарат Неницеску и Чоранеску [23] был менее чистым.

Δν: 263 (0), 290 (37; 0,25), 325 (0), 383 (0), 415 (0), 445 (1), 477 (1), 603ш (1), 774ш (0), 797 (15; 0,18), 870 (2), 896 (41; 0,07), 936 (1), 950 (8; 0,20), 981? (8; 1,0), 1017ш (12), 1036 (25; 0,70), 1048 (5), 1070 (5), 1101ш (13; 0,42), 1115ш (8), 1152 (1), 1180ш (10), 1198 (10), 1207ф? (2), 1235ш (8), 1265 (17, 0,89), 1308ш (12; 0,55), 1353 (18; 0,60), 1447 (65; 0,78), 1478 (12; 1,0), 2663 (2), 2704 (0), 2841 (120), 2858 (240), 2870 (250), 2915 (220), 2939 (300), 2961 (280).

1,2-Дициклопентилэтан получен гидрогенизацией ди-(Δ^2-циклопентенил)ацетилена, синтезированного в результате действия Δ^2-циклопентенилхлорида на комплекс Иоцича; его свойства [24]: т. кип. 99,2 — 99,3° (10 *мм*); 92° (8 — 8,5 *мм*); [230° (760 *мм*)]; n_D^{20} 1,46628; d_4^{20} 0,8620. Литературные данные [25]: т. кип. 109 — 110° (17 *мм*); n_D^{20} 1,4657; d_4^{20} 0,8633.

Δν: 235ш (0), 273ш (15; 0,30), 306 (0), 760 (0), 838? (10), 867 (20), 894 (49; 0,12), 939ш (3), 987ш (0), 1013ш (4), 1030 (22; 1,0), 1060 (3), 1098 (8; 0,62), 1111 (8; 0,02), 1142ш (0), 1171ш (5), 1189ш (5), 1221ш (5), 1241ш (5), 1276 (0), 1296ш (10; 0,79), 1310 (8), 1344 (15; 0,59), 1439 (30), 1450 (60; 0,87), 1476 (10), 2814 (10), 2850 (280), 2867 (360), 2912 (280), 2941 (380), 2959 (340).

1,3-Дициклопентилпропан получен гидрогенизацией 1-(Δ^2-циклопентенил)-3-циклопентилпропана, синтезированного из 1-циклопентил-3-магнийбромпропана и Δ^2-циклопентенилхлорида; его свойства [22]: т. кип. 115,4° (10 *мм*); [255° (760 *мм*)]; n_D^{20} 1,46658; d_4^{20} 0,8611.

Δν: 190 (0), 228 (20; 0,36), 258 (0), 283ш (0), 407ш (0), 604ш (0), 726ш (0), 804 (2), 846 (1), 868дв (19), 893 (39; 0,04), 950ш (1), 1011 (5), 1024 (20; 0,68), 1054 (6,5; 0,73), 1084 (13; 0,93), 1094 (13; 0,93), 1108 (13; 0,93), 1120 (5), 1130 (2), 1169ш (4), 1193ш (4), 1247ш (4), 1281ш (4), 1304 (18; 0,85), 1336 (8,8; 0,64), 1368 (4), 1441 (20), 1450 (75; 0,92), 1479 (16; 0,68), 2848ш (70), 2867 (260), 2893 (150), 2917 (150), 2943 (260), 2960 (260).

1,4-Дициклопентилбутан получен гидрогенизацией 1,4-ди-(Δ^2-циклопентенил)бутана, синтезированного из 1,4-димагнийбромбутана и Δ^2-циклопентенилхлорида; его свойства [26]: т. кип. 108,0° (2,4—3 *мм*); 130,3—130,4°(10 *мм*); [274° (760 *мм*)], n_D^{20} 1,46727; d_4^{20} 0,8606. Степень чистоты 98±0,1%.

Δν: 215ш (15), 258 (0), 771 (0), 796? (0), 840? (15), 858 (15), 895 (41; 0,2), 932 (0), 956 (2), 973 (2), 1022ш (27; 0,9), 1066 (10), 1099ш (16; 1,0), 1125 (5), 1173 (3), 1196 (3), 1238ш (1), 1281 (1), 1303 (16; 0,9), 1356 (1), 1438 (30), 1449 (65; 1,0), 1478ш (10), 2722 (0), 2854 (300), 2871 (320), 2905 (270), 2944 (320), 2964 (300).

1,5-Дициклопентилпентан получен гидрогенизацией 1,5-ди-(Δ^2-циклопентенил)пентана, синтезированного из 1,5-димагнийбромбутана и Δ^2-циклопентенилхлорида; его свойства [26]: т. кип. 154,0—154,5° (14—14,5 *мм*)*; 143,2—143,3° (10 *мм*); [290° (760 *мм*)]; n_D^{20} 1,46816; d_4^{20} 0,8604.

Δν: 195ф (5), 237ф (4), 251ф (4), 489 (0), 517 (0), 550 (0), 594 (0), 805 (4), 844? (5), 865 (7), 895 (28; 0,16), 941 (1), 967? (1), 1025ш (14; 0,58), 1064 (6), 1098 (10; 0,72), 1126 (5), 1185ш (3), 1263 (3), 1303 (15; 0,68), 1354 (6), 1438 (29), 1449 (45; 0,85), 1476 (10), 2718ш (0), 2815 (5), 2851 (230), 2869 (260), 2894 (230), 2914 (220), 2943 (240), 2958 (230).

1,1-Дициклопентилэтан получен гидрогенизацией 1-(Δ^2-циклопентенил)-1-циклопентилэтана, синтезированного из 1-циклопентил-1-магнийбромэтана и Δ^2-циклопентенилхлорида; его свойства [20]: т. кип. 102,0 — 102,5° (14 *мм*); [231° (760 *мм*)]; n_D^{20} 1,47387; d_4^{20} 0,8792.

Δν: 243ш? (10), 301 (31; п), 366? (0), 390ш (0), 421ш (0), 512ш (0), 600ш (6), 702ш? (0), 760 (10), 800ш? (2), 839? (8), 858 (9), 897 (44; п), 936 (3), 952 (3), 981ш (3), 1024 (24), 1036 (24), 1070 (7), 1101 (11), 1142 (3), 1178 (5), 1193 (5), 1214 (0), 1236ш (3), 1275ш (3), 1299 (5), 1315ш (15; дп), 1350 (13дп), 1394ш? (2), 1448 (60; дп), 1478ш (16), 2648ш (0), 2689ш (0), 2848 (190), 2869 (270), 2910ф (100), 2941 (300), 2967 (290).

1,2-Дициклопентилпропан получен гидрогенизацией 1-циклопентил-2-(Δ^2-циклопентенил)пропана, синтезированного из 1-циклопентил-2-магнийбромпропана и Δ^2-циклопентенилхлорида; его свойства [20]: т. кип. 117,5—118,0° (14 *мм*); [249° (760 *мм*)]; n_D^{20} 1,47041; d_4^{20} 0,8695.

Δν: 230 (0), 254 (0), 279 (20; 0,41), 335 (0), 382 (0), 412 (2), 444 (4), 465 (0), 508 (2), 552 (0), 588? (0), 834 (9), 843? (9), 864 (6), 890 (20), 899 (47; 0,1), 942 (3; 0,71), 977 (8; 0,40), 1023ш (15), 1039ш (20; 0,84), 1084 (4), 1106 (6; 0,55), 1137 (7; 0,84), 1181ш (10; 0,93), 1210 (0), 1236ш (6; 0,86), 1298ш (3), 1316 (12; 0,93), 1346 (15; 0,84), 1356 (3), 1449 (9; 0,98, 1478 (20), 2730 (0), 2850 (190), 2867 (290), 2914 (190), 2942 (280), 2961 (300).

Обсуждение результатов опытов

Нами были исследованы спектры комбинационного рассеяния восьми углеводородов, содержащих в молекуле два пятичленных кольца. Шесть из числа изученных углеводородов имеют формулу |▭>—$(CH_2)_n$—<▭|, где n изменяется от 0 до 5. Этот ряд начинается с дициклопентила (n = =0), у которого оба пятичленных кольца непосредственно соединены друг с другом; последним изученным углеводородом в этом ряду был 1,5-дициклопентилпентан (n = 5), где оба пятичленных кольца соединены друг

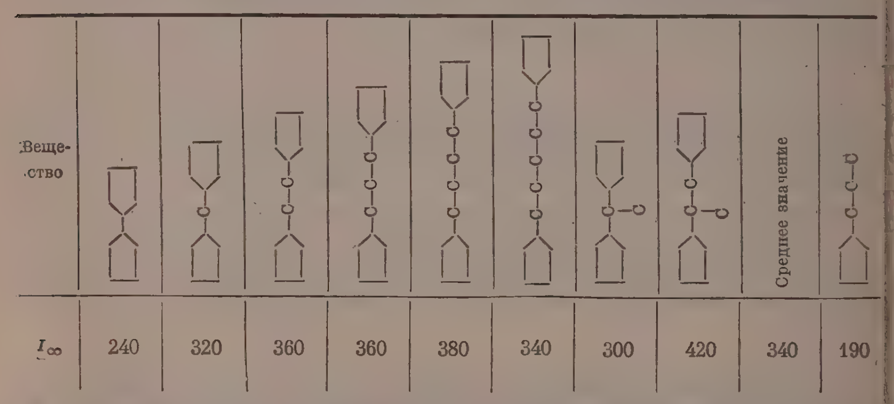
* В работе [26] в результате опечатки приведена неправильная т. кип. 154,0—154,5° (12—12,5 *мм*).

с другом цепочкой, состоящей из пяти CH_2-групп. Кроме того, были также изучены два углеводорода, изомерные предыдущим, а именно 1,1-дициклопентилэтан $\square\!\!>\!-\underset{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{CH}}-\!<\!\square$ и 1,2-дициклопентилпропан $\square\!\!>\!-\underset{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{CH}}-\mathrm{CH_2}-\!<\!\square$, в которых у одного из атомов углерода цепочки, соединяющей оба пятичленных кольца, имеется в качестве заместителя метильная группа.

Из восьми спектров, приведенных в этой работе, в литературе имеются данные только для дициклопентила [21]. Измеренные нами частоты и интенсивности хорошо согласуются с данными работы [21]. Наблюдается лишь расхождение в значении интенсивности линии 319 *см*$^{-1}$, что, возможно, связано с наличием фона в этой области. Спектры всех восьми исследованных веществ имеют много общих частот, причем некоторые из них являются характерными и для монозамещенных циклопентанов, например линии в области 895, 1025, 1300 *см*$^{-1}$ и др. [10], [12]. Одной из наиболее сильных линий в этих спектрах является поляризованная линия ~895 *см*$^{-1}$. Естественно отнести ее к полносимметричному колебанию пятичленного кольца и считать ее частоту характеристичной. В табл. 2 приведены значения интегральной интенсивности этой линии, рассчитанные на одну молекулу.

Таблица 2

Интегральная интенсивность линии 895 *см*$^{-1}$, рассчитанная на молекулу



Вещество									Среднее значение	
I_∞	240	320	360	360	380	340	300	420	340	190

Как видно из табл. 2, интегральная интенсивность меняется не очень сильно, что позволяет считать ее характеристичной. Среднее значение ее равно 340. У дициклопентила она оказалась более низкой, что связано, по-видимому, с наличием взаимодействия между кольцами. Несколько завышенное значение у 1,2-дициклопентилпропана объясняется присутствием близкой и достаточно интенсивной линии 890 (20). В табл. 2 приведена также интегральная интенсивность линии 895 *см*$^{-1}$ пропилциклопентана, в молекуле которого имеется одно пятичленное кольцо; она равна 190 * и примерно вдвое меньше, чем у молекул с двумя пятичленными кольцами. Таким образом, интенсивность линии, относящейся к полносимметричному колебанию кольца в углеводородах с двумя изолированными пятичленными кольцами, изменяется приблизительно пропорционально числу колец в молекуле.

* Это же значение приблизительно сохраняется и у других монозамещенных циклопентана.

Необходимо отметить, что полученное нами значение интегральной интенсивности у пропилциклопентана несколько отличается от значения, полученного Сущинским [12]. Расхождение связано с тем, что контур измеряемой линии несимметричный: рядом с линией 895 $см^{-1}$ находится линия 870 $см^{-1}$, которая хотя и является слабой, но, по-видимому, широкой, и полностью обе эти линии не разрешаются. При исследовании интегральных интенсивностей мы измеряли площадь невозмущенной половины линии, а затем удваивали результат. Сущинский в своей работе измерял весь контур, в том числе и линию 870 $см^{-1}$. Поэтому полученная в работе [12] величина интегральной интенсивности линии 895 $см^{-1}$ пропилциклопентана больше, чем полученная нами. Так как линия 870 $см^{-1}$ присутствует у всех измеренных нами дициклических углеводородов, то мы везде измеряли половину линии, которая не искажена соседними, а потом удваивали полученное значение. Таким же способом измерялась и ширина линий.

В области 1400 $см^{-1}$ мы наблюдали группу линий, которая может быть отнесена к деформационным колебаниям CH_2-группы. У всех пятичлен-

Таблица 3

Низкие частоты моно- и дициклических углеводородов

Вещество	ν (I_0)	ρ*	Вещество	ν (I_0)	ρ
			⬠—⬠	319 (38)	0,21
⬠—CH_3	534 (20)		⬠—CH_2—⬠	290 (37)	0,25
⬠—CH_2—CH_3	391 (23)	0,3	⬠—$(CH_2)_2$—⬠	273 (15)	0,30
⬠—$(CH_2)_2$—CH_3	321 (18)		⬠—$(CH_2)_3$—⬠	228 (20)	0,36
⬠—$(CH_2)_3$—CH_3	299 (24)	0,3	⬠—$(CH_2)_4$—⬠	215ш(15)	
⬠—$(CH_2)_4$—CH_3	276 (18)		⬠—$(CH_2)_5$—⬠	195ф(5)	

Таблица 3 (продолжение)

Вещество	ν (I_0)	ρ	Вещество	ν (I_0)	ρ
	301 (31)	п	⬡—CH_3	446 (30)	0,3
⬠—CH(CH_3)—⬠	279 (20)	0,4	⬡—CH_2—CH_3	364 (24)	0,5
⬠—CH(CH_3)—CH_2—⬠			⬡—$(CH_2)_2$—CH_3	298 (29)	0,3

Таблица 3 (продолжение)

Вещество	ν (I_0)	ρ
⬡—⬡	275 (42)	0,28
⬡—CH_2—⬡	258 (39)	0,28
⬡—$(CH_2)_2$—⬡	195 (27)	0,4

* Значения ρ для моноциклических углеводородов взяты из работы [11].

ных дицикланов в этой области наблюдаются линии 1449 и 1478 $см^{-1}$, которые мы относим к колебаниям CH_2-групп кольца. Эти же линии имеются почти у всех монозамещенных циклопентанов [11], однако линия 1478 $см^{-1}$ у них очень слабая. Количественные соотношения интенсивностей этих линий установить было трудно, так как они частично перекрываются. Можно лишь отметить, что в среднем рассчитанная на одну молекулу интегральная интенсивность линии 1449 $см^{-1}$ сохраняется приблизительно постоянной и равна 500. Обращает на себя внимание линия 1440 $см^{-1}$ в спектрах четырех из исследованных углеводородов, в молекулах которых в цепочке, соединяющей оба пятичленных кольца, имеется не менее двух CH_2-групп; интенсивность ее возрастает с увеличением длины цепочки. По-видимому, эту линию можно приписать колебаниям CH_2-групп в алифатической цепочке.

Наконец представляет интерес проследить за изменением частоты наиболее интенсивной и поляризованной линии в области ниже 600 $см^{-1}$. Частота ее систематически уменьшается с увеличением расстояния между кольцами. Результаты измерений приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что именно в низких частотах сильно проявляются индивидуальные особенности углеводородов. Каждая частота характеризует вполне определенное число атомов углерода, которые соединяют оба пятичленных кольца. Подобные изменения низкочастотных колебаний наблюдаются и у углеводородов с двумя шестичленными циклами. Как было показано в работах (10) и (12), частоты линий в этой области спектра в случае монозамещенных нафтенов систематически уменьшаются по мере удлинения цепочки. У дициклопентилметана и 1,1-дициклопентилэтана эти частоты [290(37) и 301 (31)] весьма близки, несмотря на то, что во втором углеводороде имеется дополнительная метильная группа. Эта же особенность наблюдается и у 1,2-дициклопентилэтана и 1,2-дициклопентилпропана [линии 273(15) и 279(20)].

Результаты полученные в настоящей работе при исследовании данного ряда, по-видимому, позволят идентифицировать дициклические углеводороды с двумя пятичленными кольцами в парафиново-циклопентановых смесях, кипящих в интервале 180—280°.

ВЫВОДЫ

1. Приведены спектры комбинационного рассеяния восьми дициклических углеводородов с двумя пятичленными кольцами. Измерены частоты, интенсивности в максимуме, интегральные интенсивности и степень деполяризации линий.

2. У исследованных веществ интегральная интенсивность линии 895 $см^{-1}$ сохраняется почти постоянной и приблизительно вдвое больше интенсивности этой же линии у монозамещенных циклопентанов.

3. Индивидуальные особенности исследованных углеводородов проявляются в области 200—600 $см^{-1}$.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР
и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1941, 13.
2. П. А. Бажулин, М. Ф. Бокштейн, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, Е. П. Марголис, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1943, 198.
3. П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, О. П. Соловова, М. Б. Турова-Поляк и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1946, 7.

4. П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, Т. Ф. Буланова, А. В. Коперина, А. Ф. Платэ и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1949, 480.
5. П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, А. Л. Либерман, С. С. Новиков и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н.1950, 501.
6. П. А. Бажулин и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, серия физ. 11, 456 (1947).
7. П. А. Бажулин, А. В. Коперина, А. Л. Либерман, В. А. Оводова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 709.
8. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. А. Прянишникова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, серия физ. 19, 225 (1955).
9. П. А. Бажулин, А. И. Соколовская, Н. А. Беликова, А. Л. Либерман и А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР. Отд.хим. н. 1956, 1130.
10. Г. В. Перегудов, С. В. Маркова, П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ и Е. М. Терентьева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 37.
11. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин и М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956.
12. М. М. Сущинский, Докторская диссертация, М., Физический институт АН СССР, 1957.
13. П. П. Шорыгин, Докл. АН СССР 78, 469 (1951).
14. С. Г. Раутиан, Ж. эксперим. и теор. физ. 27, 625 (1954).
15. A. W. Reitz, Z. phys. Chem. B33, 179, 368 (1936).
16. М. М. Сущинский и В. И. Тюлин, Докл. АН СССР 95, 505 (1954).
17. J. Cabannes, A. Rousset, Ann. Phys. 19, 229 (1933).
18. Я. С. Бобович и М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, серия физ. 12, 553 (1948).
19. R. R. Dreisbach, Pressure-volume—temperature relationships of organic compounds, Handbook Publishers Inc. USA, 1952.
20. В. И. Станко и А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 115.
21. Р. Я. Левина, Т. И. Танцырева, В. Н. Виноградова и Е. Г. Трещова, Докл. АН СССР 85, 107 (1952).
22. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1472.
23. C. D. Nenitzescu, E. Cioranescu, Ber. 69, 1820 (1936).
24. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Докл. АН СССР, 13, 616 (1957).
25. P. S. Pinkney, C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2669 (1937).
26. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Докл. АН СССР, 114, 339 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

Н. И. ШУЙКИН и В. М. БРУСНИКИНА

ГИДРИРОВАНИЕ ПИРИДИНА И α-ПИКОЛИНА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Каталитическому гидрированию пиридина на различных катализаторах посвящено сравнительно небольшое количество работ. К первым исследованиям гидрирования пиридина относятся работы Падоа [1] и Сабатье и Майль [2], в которых указывается, что восстановление пиридина в паровой фазе при 140° над мелкодисперсным никелем приводит к образованию лишь следов пиперидина. Сабатье и Майль отмечают, что в этих условиях, кроме того, получается ~20% амиламина, а гидрирование пиридина при 200° приводит к образованию н. пентана и аммиака. Впервые гидрирование пиридина в пиперидин было осуществлено Зелинским и Борисовым [3] при 150° в присутствии платины и палладия, отложенных на асбесте. Анализа катализата авторы не производили, а о глубине превращений судили лишь по изменению показателя преломления катализата.

Садиков и Михайлов [4] при попытке воспроизвести опыты Зелинского и Борисова с палладием на асбесте нашли, что восстановление пиридина в этих условиях идет очень медленно и для получения катализата с показателем преломления, близким к значению для пиперидина, необходимо проводить вещество над катализатором при 150° 6—7 раз. Авторы ошибочно отмечают, что в продуктах восстановления преобладает не пиперидин, а тетрагидропиридин, составляющий до 50% полученного продукта. Ушаков с сотрудниками [5] гидрировали пиридин в проточной системе в присутствии никеля на силикагеле с добавкой палладия (0,4%) при 150° и нашли, что получающийся катализат содержит 75% пиперидина и 25% непрореагировавшего пиридина. Шуйкин и Тулупов [6] гидрированием пиридина на скелетном никель-алюминиевом катализаторе при 150° получили сложную смесь продуктов, содержащую, помимо пиперидина, пиррол, пиколины и амиламин.

В ряде работ [7—9] указывается, что гидрирование пиридина на никелевых катализаторах при повышенных температурах и давлениях, наряду с основным продуктом гидрирования — пиперидином (83—94%), дает сложную смесь веществ, выкипающих в широком интервале 80—300°. Все это говорит о сложности каталитических превращений пиридина и о своеобразии его химических свойств. Поэтому нам казалось интересным подробнее изучить реакцию гидрирования пиридина при 200° и его ближайшего гомолога α-пиколина в проточной системе при 140 и 200° на скелетном никель-алюминиевом катализаторе. Полученные нами результаты показывают, что в выбранных условиях пиридин претерпевает довольно сложные превращения с образованием не только пиперидина, но также α-пиколина, β-метилпиррола, α-пропилпиперидина и, по-видимому, N-циклопентилпиперидина. Гидрирование α-пиколина в тех же условиях приводит к преимущественному образованию α-пипеколина и β-метилпиррола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Гидрирование пиридина. Гидрирование пиридина проводилось при 200° в проточной системе на скелетном никель-алюминиевом катализаторе, полученном по методике, описанной ранее одним из нас [10], в избытке водорода с объемными скоростями 0,1 и 0,03 час$^{-1}$. Активность катализатора определялась по изменению показателя преломления пиридина при однократном проведении его над катализатором при 200°. Исходный пиридин при перегонке над натрием кипел в пределах 114—115° (751 *мм*); n_D^{20} 1,5095 и d_4^{20} 0,9845. Условия проведения опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия гидрирования пиридина при 200°

Номер опыта	Количество пиридина в *г*	Объемная скорость в час$^{-1}$	Выход катализатов в % от пиридина	n_D^{20} катализата
1	250	0,1	96	1,5030
2	500	0,03	80	1,4700

Полученные катализаты разгонялись на колонке эффективностью в 42 теоретические тарелки. На основании кривых разгонки выделялись узкие фракции, которые представляли собой индивидуальные вещества или их азеотропные смеси. Свойства катализатов по фракциям представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Свойства фракций, полученных гидрированием пиридина при 200° с объемной скоростью 0,1 час$^{-1}$ (опыт 1)

Фракция	Т. кип. в °С при 739 *мм*	Количество вещества в %		Свойства фракций	
		на катализат	на исходный пиридин	n_D^{20}	d_4^{20}
I	72—90	2,0	1,8	1,4130	—
II	90—92	4,0	3,9	1,4300	0,9267
III	92—114	0,8	0,7	1,4930	—
IV	114—116	73,5	71,2	1,5090	0,9827
V	116—127	2,1	2,0	1,5010	—
VI	127—129	13,7	13,2	1,4995	0,9460
VII	129—150	0,8	0,7	1,4730	—
VIII	150—200	0,7	0,6	1,4950	—
Остаток		1,2	1,1	—	—

Фракции, для которых определялись удельные веса, были перегнаны вторично на этой же колонке. Основная часть фракции с т. кип. 90—92° при повторной перегонке на колонке кипела при 91,8° (751 *мм*) и имела n_D^{20} 1,4305, d_4^{20} 0,9267; ее пикрат плавился при 150°. Эту фракцию мы исследовали более подробно, так как в литературе есть указания на то, что она якобы состоит из тетрагидропиридина [4]. В результате повторной перекристаллизации пикрата, полученного из этой фракции, его температура плавления из изменилась. Часть фракции бы а подвергнута диазотированию, в результате чего было выделено желтое масло с n_D^{20} 1,4920, представляющее собой нитрозопиперидин.

После обработки небольшой части фракции металлическим натрием, в результате перегонки был выделен чистый пиперидин. Исходя из этого, мы пришли к выводу, что эта фракция является азеотропной смесью пиперидина с водой, что согласуется также с данными элементарного анализа. Найдено: С 49,16; Н 12,80; N 10,80%. $C_5H_{11}N \cdot 2H_2O$. Вычислено: С 49,51; Н 12,48; N 11,56%. На существование такого азеотропа указывается в таблицах Хорсли [11]. С целью проверки была приготовлена искусственная смесь пиперидина с водой, из которой при разгонке на колонке выделилась фракция с т. кип. 90—92° (739 *мм*); n_D^{20} 1,4320 и d_4^{20} 0,9277. Эти значения весьма близки к свойствам такой же фракции, выделенной из катализата.

Фракция с т. кип. 114—116° в основной массе представляла собой неизмененный пиридин; пикрат ее плавился при 164°. Фракция, кипевшая в интервале 127—129°, состояла из α-пиколина: температура плавления ее пикрата 163—164°, температура плавления йодметилата 227°. По литературным данным [12] α-пиколин имеет n_D^{17} 1,5029 и d_4^{15} 0,9497; температура плавления пикрата 163°; температура плавления йодметилата 226—228°.

При гидрировании пиридина с объемной скоростью 0,03 час$^{-1}$ при 200° показатель преломления жидкого катализата снижался до 1,4700. От полученного катализата, разгонявшегося на колонке, была отделена пофракционно часть, кипевшая до 152°, а остаток фракционировался из колбы с дефлегматором. Свойства выделенных фракций представлены в табл. 3.

Фракции с т. кип. 90—92°, 113—115° и 127—129° по своим свойствам оказались совершенно аналогичными фракциям, указанным в табл. 2. Фракция с т. кип. 104—106° состояла в основной массе из пиперидина; температура плавления ее пикрата 150—151°. По литературным данным [13] пиперидин кипит при 106° (760 *мм*) и имеет n_D^{20} 1,4530 и d_4^{20} 0,8606;

Таблица 3

Свойства фракций, полученных гидрированием пиридина при 200° с объемной скоростью 0,03 час$^{-1}$ (опыт 2)

Фракция	Т. кип. в °С при 750 *мм*	Количество вещества в %		Свойства фракций	
		на катализат	на исходный пиридин	n_D^{20}	d_4^{20}
I	68—90	2,1	1,7	1,4180	—
II	90—92	4,6	3,7	1,4310	0,9265
III	92—104	2,3	1,8	1,4523	—
IV	104—106	19,6	16,0	1,4580	0,8696
V	106—113	1,4	0,9	1,4710	—
VI	113—115	12,2	9,7	1,5090	0,9852
VII	115—127	2,9	2,4	1,4990	—
VIII	127—129	20,8	17,0	1,4975	0,9422
IX	129—141	2,8	2,2	1,4847	—
X	141—144	4,1	3,4	1,4950	0,9205
XI	144—152	2,0	1,6	1,4650	
Остаток		23,8	19,0	—	—

температура плавления его пикрата 151—152°. Фракция, кипевшая в пределах 141—144°, давала положительную реакцию на пиррол с сосновой лучинкой, с изатином и *p*-диметилбензальдегидом; она представляла собой в основной массе β-метилпиррол, который давал пикрат с т. пл. 158—159°. В литературе [14] для β-метилпиррола приводится т. кип. 142—143° (743 *мм*).

Из остатка, выкипавшего в пределах 150—270°, нам удалось выделить при обычном давлении две узкие фракции: 1) с т. кип. 169—170°; n_D^{20} 1,4567 и d_4^{20} 0,8432, она давала положительную реакцию на пиперидиновое кольцо с нитропруссидом натрия и уксусным альдегидом и, судя по свойствам, состояла из α-пропилпиперидина, пикрат которого плавился при 130°. Выход ее составлял ~10% в расчете на катализат. Найдено *MR* 41,32. $C_8H_{17}N$. Вычислено *MR* 40,52. Это хорошо согласуется также с данными элементарного анализа. Найдено: С 75,86; Н 13,50; N 11,06%. $C_8H_{17}N$. Вычислено: С 75,52; Н 13,47; N 11,56%.

По литературным данным [15] α-пропилпиперидин кипит при 168° (760 *мм*) и имеет n_D^{21} 1,4512 и d_4^{20} 0,8450. 2) Фракция с т. кип. 200—203°; она также давала положительную реакцию на пиперидиновое кольцо и обладала следующими свойствами: n_D^{20} 1,4735; d_4^{20} 0,8835; температура плавления пикрата 168—169°; ее выход составлял ~ 14% в расчете на катализат.

В одной из работ [9] есть указание на выделение из продуктов гидрирования пиридина *N*-циклопентилпиперидина. Можно предположить, что данная фракция также состояла из *N*-циклопентилпиперидина, что согласуется с данными элементарного анализа. Найдено: С 77,97; Н 12,40; N 9,11%; $C_{10}H_{19}N$. Вычислено: С 78,10; Н 12,49; N 9,01%.

Гидрирование α-пиколина. Гидрирование α-пиколина проводилось в присутствии свежей порции такого же скелетного никель-алюминиевого катализатора при 140 и 200° с объемной скоростью 0,06 час$^{-1}$. Исходный α-пиколин кипел в интервале 127—128° (739 *мм*) и имел n_D^{20} 1,5005; d_4^{20} 0,9467. Условия проведения опытов представлены в табл. 4.

Для исследования катализатов мы пользовались приемами, описанными выше при установлении природы продуктов каталитического гидрирования пиридина. Полученные результаты представлены в табл. 5 и 6.

Таблица 4

Условия гидрирования α-пиколина

Номер опыта	Количество вещества в г	Температура опыта в °C	Выход катализата в % от пиридина	n_D^{20}
1	200	140	98	1,4970
2	156	200	75	1,4852

Таблица 5

Свойства фракций, полученных гидрированием α-пиколина при 140° с объемной скоростью 0,06 час$^{-1}$ (опыт 1)

Фракция	Т. кип. в °C при 745 *мм*	Количество вещества в %		Свойства фракции	
		на катализат	на исходный α-пиколин	n_D^{20}	d_4^{20}
I	67—90	1,6	1,5	1,4285	—
II	90—92	13,1	13,0	1,4270	0,9259
III	92—127	2,2	2,1	1,4450	—
IV	127—129	81,2	81,0	1,5000	0,9397
Остаток		1,0	1,0	—	—

Фракция с т. кип. 90—92° обрабатывалась металлическим натрием; при последующей перегонке она выкипала в интервале 113—116° (733 *мм*) и имела n_D^{20} 1,4490 и d_4^{20} 0,8498. По литературным данным [7] α-пипеколин имеет т. кип. 115°; n_D^{23} 1,4464; d_4^{23} 0,8436.

Судя по свойствам, функция с т. кип. 127—129° в основной массе представляла собой неизмененный α-пиколин.

Как видно из данных табл. 6, с повышением температуры до 200° глубина превращений α-пиколина возрастает.

Таблица 6

Свойства фракций, полученных гидрированием α-пиколина при 200° с объемной скоростью 0,06 час$^{-1}$ (опыт 2)

Фракция	Т. кип. в °C при 746 *мм*	Количество вещества в %		Свойства фракции	
		на катализат	на исходный α-пиколин	n_D^{20}	d_4^{20}
I	58—90	2,7	2,0	1,4050	—
II	90—92	2,2	1,7	1,4275	0,9231
III	92—113	1,7	1,3	1,4490	—
IV	113—115	4,1	3,2	1,4495	0,8453
V	115—127	4,0	3,1	1,4565	—
VI	127—129	45,6	34,5	1,4990	0,9411
VII	129—141	6,0	4,5	1,4965	—
VIII	141—144	23,6	17,9	1,4960	0,9210
IX	144—170	5,6	4,2	1,4815	—
Остаток		3,2	2,4	—	—

Фракция с т. кип. 90—92° по своим свойствам аналогична фракции, выделенной из катализата предыдущего опыта (см. табл. 5). Фракция с т. кип. 113—115° состояла из α-пипеколина. Фракция с т. кип. 127—129° представляла собой неизмененный α-пиколин. Фракция с т. кип. 141—144°

по своим свойствам аналогична фракции, выделенной из катализата, полученного гидрированием пиридина при 200° (см. табл. 3), и состоит, по-видимому, в основной массе из β-метилпиррола.

На основании полученных экспериментальных данных можно полагать, что, наряду с гидрированием пиридина и его ближайшего гомолога α-пиколина в соответствующие гексагидропроизводные, в принятых нами условиях протекает и другой процесс — процесс сжатия пиридинового ядра в пиррольное. Кроме того, имеют место реакции алкилирования пиридинового и пиперидинового колец, по-видимому, продуктами их частичного распада.

Выделение из катализата таких индивидуальных соединений, как α-пиколин, β-метилпиррол, α-пропилпиперидин и *N*-циклопентилпиперидин, говорит о сложности каталитических превращений, протекающих на поверхности скелетного никель-алюминиевого катализатора под обыкновенным давлением при такой сравнительно невысокой температуре, как 200°.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция гидрирования пиридина при 200° и его ближайшего гомолога α-пиколина при 140 и 200° в проточной системе на скелетном никель-алюминиевом катализаторе при атмосферном давлении.

2. Из продуктов гидрирования пиридина были выделены и идентифицированы следующие соединения: пиперидин, α-пиколин, β-метилпиррол, α-пропилпиперидин и *N*-циклопентилпиперидин.

3. Гидрирование α-пиколина в принятых условиях протекает с образованием α-пипеколина и β-метилпиррола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Padoa, Atti Reale Accad dei Lincei 16, 1, 818 (1907).
2. P. Sabatier, A. Mailhe, Compt. rend. 144, 784 (1907).
3. Н. Д. Зелинский и П. П. Борисов, Ber. 57, 150 (1924).
4. В. С. Садиков и А. К. Михайлов, Ж. русск. хим. о-ва 58, 527 (1926).
5. М. И. Ушаков, С. С. Лифшиц и Н. В. Жданова, Ж. общ. химии 5, 993 (1935).
6. Н. И. Шуйкин и В. А. Тулупов, Вестн. Моск. ун-та 3, 73 (1956).
7. H. Adkins, L. Kuick, C. Farlow and B. Wojcik, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2425 (1934).
8. М. И. Ушаков и А. И. Броневский, Ж. общ. химии 7, 750 (1937).
9. J. I. Jons, J. Chem. Soc. 1950, 1392.
10. Н. И. Шуйкин и В. И. Бунина, Ж. общ. химии 8, 669 (1938).
11. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, под редакцией Н. К. Кочеткова, ИЛ., М., 1951, стр. 30.
12. C. H. Cartwright, J. Errera, Compt. rend. 200, 914 (1935).
13. C. S. Marvel, W. A. Lozier, Organic Syntheses, Collective, т. I, изд. II, 1946, стр. 99.
14. Ame Pictet, Ber. 37, 2793 (1904).
15. F. Chemnitius, J. prakt. Chem. 118, 25 (1928).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

С. Р. СЕРГИЕНКО и Н. Я. ЧЕРНЯК

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИБЕНЗИЛА

Знание механизма окисления высокомолекулярных углеводородов представляет не только большой теоретический интерес, но имеет большое значение для решения некоторых практических задач, как, например, получение ценных кислородсодержащих соединений путем окисления углеводородов. В ряде случаев, когда окисление углеводородов является нежелательным процессом, играя отрицательную роль, например при хранении и эксплуатации нефтяных масел и топлив, также важно знать механизм реакции, чтобы найти практические пути и средства торможения процесса окисления углеводородов, который сопровождается смолообразованием в маслах и топливах.

Среди содержащихся в нефти высокомолекулярных углеводородов преобладают молекулы гибридного строения, т. е. такие, в состав которых входят структурные элементы углеводородов различных типов (циклопарафиновые, ароматические и алифатические). До настоящего времени механизм окисления углеводородов такого гибридного строения изучен крайне слабо [1].

Представлялось интересным выяснить роль, которую играют такие углеводороды при окислении и смолообразовании. Выбор дибензила в качестве одного из объектов исследования обусловлен тем, что этот углеводород имеет в молекуле два ароматических кольца, соединенных алифатическим мостиком, и вместе с тем является довольно удобным для исследования из-за сравнительно небольшого количества возможных продуктов окисления. В работе была поставлена задача выяснения как кинетических закономерностей процесса, так и химической картины окисления. Была выбрана методика проведения эксперимента, позволявшая количественно учитывать поглощение кислорода по ходу реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

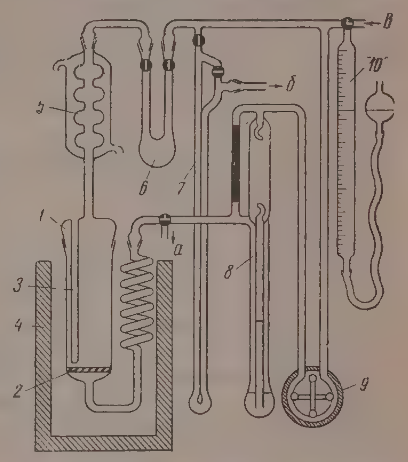
Опыты проводились в замкнутой системе (фиг. 1) с циркуляцией кислорода, барботирующего через пористую пластинку, впаянную в реакционный сосуд. Поглощение кислорода в процессе контролировалось по падению давления в системе, которое фиксировалось бутилфталатным манометром. Через определенные промежутки времени убыль кислорода в системе пополнялась добавками измеренных свежих порций кислорода из бюретки до начального давления. Таким образом были получены кривые $\Delta V_{O_2} - t$.

Кроме поглощения кислорода важно было также контролировать во времени расход дибензила и накопление промежуточных и конечных продуктов окисления по изменению функциональных групп. Для определения содержания дибензила в продуктах реакции был использован адсорбционный метод разделения окисленного вещества при помощи мелкопористого силикагеля.

Содержание перекисных соединений в продуктах окисления определялось методом потенциометрического титрования по выделению йода из

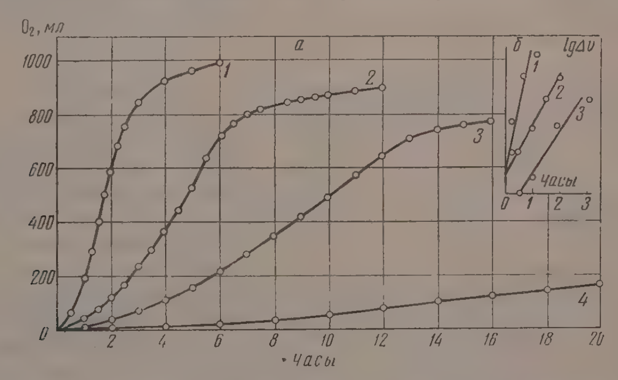
кислого раствора NaJ [2]. Методом потенциометрического титрования определялось и количество кислот [3]. Количество гидроксильных групп определялось методом ацилирования уксусным ангидридом в растворе пиридина и потенциометрическим титрованием выделяющейся при разложении ангидрида кислоты или ацилированием при помощи 3,5-динитробензоилхлорида [4]. Оба метода дают сходящиеся результаты. Содержание альдегида, считая на бензальдегид, определялось полярографически [5]. Найденные количества выражались для всех групп в миллимолях на всю реакционную смесь.

Исследование окисления дибензила. Для выяснения влияния температуры на скорость и химизм процесса окисления дибензила окисление проводилось при четырех температурах: 110, 130, 140 и 150°. Изображенные на фиг. 2 кривые поглощения кислорода показывают, что при всех четырех исследованных температурах окисление носит автокаталитический характер. Реакция начинается без периода индукции, постепенно самоускоряется, достигает максимального значения скорости и затем постепенно замедляется. В изученных пределах температур реакция в начале подчиняется экспоненциальному закону.



Фиг. 1. Схема установки:

1 — реактор; *2* — пористая стеклянная пластинка; *3* — карман для термопары; *4* — печь с электрообогревом; *5* — обратный холодильник; *6* — ловушка; *7* — бутилфталатный манометр; *8* —реометр; *9* — циркуляционный насос системы Патрикеева; *10* — бюретка с кислородом; *а* — к вакуумному насосу; *б* — к буферной емкости; *в* — от газометра с кислородом



Фиг. 2. Кинетика поглощения кислорода при окислении дибензила (*а*) и полулогарифмические анаморфозы кривых поглощения кислорода (*б*):

1 — при 150°; *2* — при 140°; *3* — при 130°; *4* — при 110°

На фиг. 2,*б* представлены полулогарифмические анаморфозы кривых поглощения O_2 при разных температурах. Как видно, в начальные промежутки времени точки хорошо укладываются на прямую, что подтверждает цепной механизм с вырожденными разветвлениями реакции окисления дибензила. Кривые, построенные по экспериментальным данным,

полученным при разных температурах, можно трансформировать в одну простым изменением масштаба оси времени, и из зависимости коэффициентов трансформации от температуры найти величину энергии активации начала процесса окисления. Эта величина, рассчитанная указанным образом, оказалась равной для окисления дибензила 29 *ккал/моль*. О величине энергии активации всего процесса, так называемой «эффективной» энергии активации, можно судить по зависимости максимальной скорости реакции от температуры. Рассчитанная из этих данных величина энергии активации равна также 29 *ккал/моль*.

После достижения максимальной скорости расхода кислорода его поглощение замедляется. Количество израсходованных к этому времени кислорода и дибензила, как и время начала замедления, меняется от температуры, но отношение $(O_2/C_{14}H_{14})_{\text{израсход}}$ остается одним и тем же и равным 1,5. О причинах замедления реакции при имеющемся еще в достаточном количестве дибензиле будет сказано позже. Интересно отметить также, что к моменту торможения реакции было израсходовано ~50% исходного вещества, а максимум скорости реакции по кислороду приходится к моменту 50%-ного превращения на израсходованный дибензил.

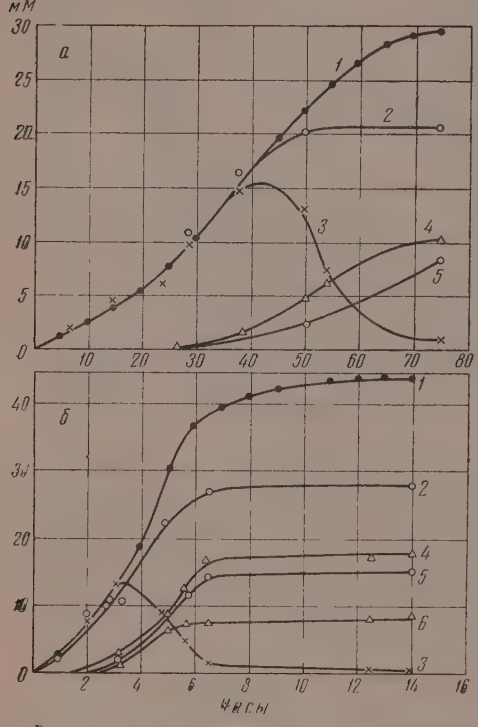


Рис. 3. Кинетика расхода исходных и накопления промежуточных продуктов окисления дибензила:

а — при 110°; *б* — при 140°; *1* — кислород; *2* — дибензил; *3* — перекись; *4* — кислота; *5* — бензальдегид; *6* — спирт

На фиг. 3,*а* и *б* представлены кривые расхода исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов окисления дибензила при 110 и 140°. Обращает на себя внимание качественная аналогия протекания процесса при обеих температурах: хотя кривые, построенные по данным опытов при температуре 110°, и сильно растянуты во времени по сравнению с кривыми из опытов при 140°, но сохраняют в основном такой же вид, как и эти последние. В начальной стадии процесса среди продуктов реакции обнаруживаются практически только перекиси, причем кривые расхода кислорода и дибензила и кривая образования перекисей практически совпадают, что является доказательством образования моногидроперекиси дибензила $C_6H_5-\underset{\displaystyle O-OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_6H_5$.

Другие продукты окисления дибензила — альдегиды, спирты, кислоты — образуются в результате распада этой гидроперекиси. На графиках отчетливо видно, как во второй стадии процесса в полном согласии с распадом перекиси (нисходящая часть кривой перекисей) идет накопление других продуктов реакции. Для подтверждения факта образования этих продуктов при распаде перекиси был поставлен следующий опыт [6].

Окисление дибензила в обычных условиях велось в течение 3 час., т. е. до момента образования максимального количества перекисей в продуктах реакции, затем кислород в системе был заменен азотом, и нагревание продолжено, уже в атмосфере азота, еще в течение 3 час. Анализ состава реакционной смеси показал отсутствие в ней перекисей, полностью распавшихся при нагревании в атмосфере азота, содержание же бензальдегида оказалось значительно более высоким по сравнению с обычным его количеством в реакционной смеси после 3-часового окисления. Количество кислот оказалось обычным, что вполне естественно, так как кислорода для окисления образовавшегося бензальдегида или спирта в кислоту в системе не было. Этот факт убедительно говорит об образовании бензальдегида путем распада гидроперекиси.

Кроме суммарного определения функциональных групп в реакционной смеси после окисления из нее были выделены и идентифицированы отдельные индивидуальные соединения, образовавшиеся в результате окисления дибензила.

Гидроперекись выделялась путем адсорбции на мелкопористом силикагеле из пентанового раствора продукта 2-часового окисления. После отмывки непрореагировавшего дибензила изопентаном гидроперекись вымывалась серным эфиром, который затем отгонялся в токе азота. Была получена желтоватая сиропообразная масса со стойким резким характерным запахом, содержавшая 80—90% гидроперекиси. При нагревании ее в атмосфере азота при 140° масса разлагается очень бурно, со вспениванием. На полярограмме продукта разложения перекиси появляется характерная для бензальдегида волна, отсутствовавшая в полярограмме исходного продукта. Продукт разложения перекиси имел отчетливый запах бензальдегида. Подобные же результаты были получены и при самопроизвольном разложении гидроперекиси, выделенной из продуктов реакции после 3-часового окисления при 140° при длительном хранении ее (6-месячное стояние стаканчика для взвешивания). За это время перекись почти полностью распалась. Продукт такого самопроизвольного распада перекиси показал высокие гидроксильное и карбонильное числа (табл. 1).

Таблица 1

Вещество	Числа		
	перекисное	гидроксильное	карбонильное
Исходная гидроперекись	750=3,75 *мМ/г*	—	—
Та же перекись после 6-месячного хранения	45=0,25 *мМ/г*	145=2,6 *мМ/г*	127=2,3 *мМ/г*

Продукт в бюксе представлял собой темно-красную липкую жидкость с резким запахом, похожим на запах бензальдегида. Несколько меньший выход карбонильных и гидроксильных соединений (2,3 и 2,6 *мМ/г*) по сравнению с количеством распавшейся гидроперекиси (3,5 *мМ/г*) можно объяснить частичной полимеризацией и конденсацией продуктов разложения, о чем свидетельствует их осмоление.

Бензальдегид был идентифицирован при помощи семикарбазона с т. пл. 220° (по литературным данным, т. пл. 222°), полученного из продукта, собранного в ловушке. Из основной массы продуктов окисления в реакторе также был получен семикарбазон, который плавился при 216° без перекристаллизации. Кроме химической идентификации наличие бензальдегида как в основной массе окисленного продукта в реакторе, так и в ловушечном продукте было доказано также полярографическим путем: при снятии полярограмм продуктов окисления в диоксановых

или спиртовых растворах, с применением LiCl-этанольного раствора — в качестве фона были получены характерные для бензальдегида волны восстановления с потенциалом восстановления ~ −1,4 V.

Бензойная кислота была выделена из основной массы продуктов окисления при обработке эфирного раствора последних раствором бикарбоната натрия с последующим подкислением полученной содовой вытяжки. Выпавшая в осадок бензойная кислота после промывки и перекристаллизации из горячей воды плавится при температуре 121,5°, что совпадает с литературными данными.

Кроме этих продуктов, среди продуктов реакции имеется часть, не растворимая в изопентане или петролейном эфире. После промывки ее раствором соды для удаления бензойной кислоты, также слабо растворимой в изопентане, выделенная обескисленная смола представляет собой темную красно-коричневую липкую густую массу; ее характеристика приводится в табл. 2.

Таблица 2

Молекулярный вес (в бензоле)	Элементарный состав в %			Числа				Эмпирическая формула
	C	H	O (по разности)	кислотное	омыляемости	карбонильное	гидроксильное	
318	73,74 73,80	5,70 5,81	20,56 20,39	20	340	125	0	$C_{19,5}H_{18,4}O_{4,05}$

Как видно из сопоставления элементарного состава смолистых продуктов с таковым для бензальдегида (C 76,60%, H 6,40%, O 17,00%), они, по-видимому, образуются, в качестве побочного продукта, при распаде гидроперекиси с образованием бензальдегида.

При рассмотрении кинетики расхода исходных и накопления промежуточных продуктов до сих пор мы ограничивались началом торможения процесса. Что это торможение не вызвано просто расходом дибензила, следует из наличия к моменту торможения еще 50% неизрасходованного дибензила. Кроме того, пополнение в этот момент израсходованной части дибензила новой порцией его не вызвало ускорения реакции. Процесс окисления продолжался дальше еще в течение 110 час. (т. е. всего 120 час.). В течение этого времени кислород продолжал равномерно поглощаться с очень небольшой, но постоянной скоростью ~ 10 *мл* в час (фиг. 4).

Предположение о том, что этот кислород идет на какие-то вторичные и побочные реакции, оказалось неверным, так как к концу этого периода было израсходовано еще 4,5 *г* дибензила. На этом участке прямолинейного расхода исходных веществ отношение $(O_2/C_{14}H_{14})_{израсх}$ равно 2. Количество бензойной кислоты и содержание бензальдегида возрастают очень сильно, содержание же спирта увеличивается мало. Состав продуктов реакции, полученных после 120-часового окисления, приводится в табл. 3.

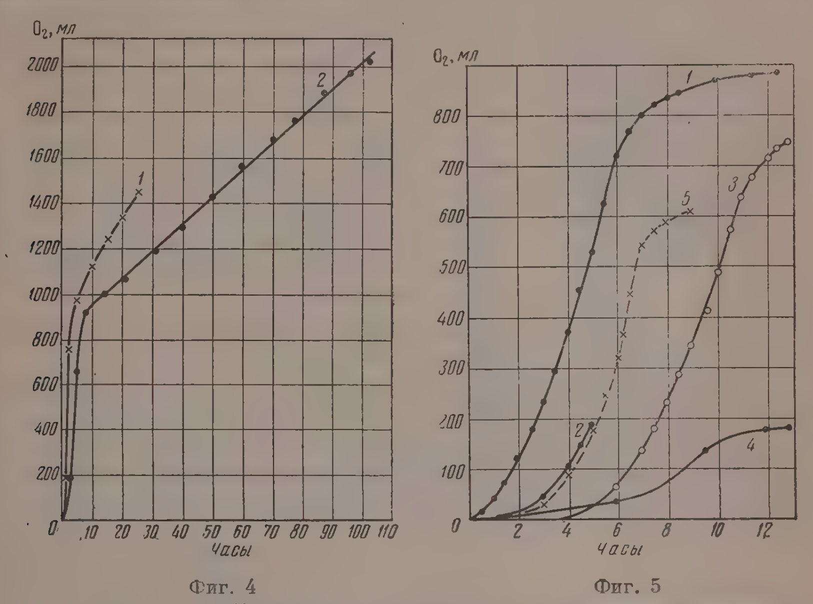
Таблица 3

Продолжит. окисления в часах	Количество в *мМ*		Найдено в продуктах из реактора в *мМ*				Количество в ловушке	
	O_2 поглощ.	$C_{14}H_{14}$ израсх.	перекиси	кислоты	бензальдегида	спирта	продукта в *г*	бензальдегида в *мМ*
120	95	53	0	33	15	9,5	2,26	8,4

Появляется, кроме того, вещество, не растворимое в серном эфире и легко растворяющееся в диоксане. Вещество это плавится при 130°, имеет

молекулярный вес 800—1000 и характеризуется высоким содержанием кислорода (18%) и большой кислотностью, примерно 3 *моля* на 1 *моль*.

Исследование окисления дибензила с добавками. Выше говорилось об образовании в процессе окисления дибензила смолообразного вещества, не растворимого в изопентане и петролейном эфире. Добавление очень незначительных количеств этого вещества к чистому дибензилу



Фиг. 4 Фиг. 5

Фиг. 4. Кинетика поглощения кислорода при длительном окислении:

1 — при 150°; *2* — при 140°

Фиг. 5. Влияние добавок смолистого промежуточного продукта на кинетику поглощения кислорода при 140°:

1 — без добавки; *2* — с добавкой 0,025 *г* смолы; *3*—с добавкой 0,09 *г* смолы; *4* — с добавкой 1*г* смолы; *5* — с добавкой 0,1 *г* нейтральной смолы

сильно тормозит процесс окисления последнего. На фиг. 5 приведены кривые поглощения кислорода в опытах с различными количествами этой добавки. Добавка 0,025 *г* такой «смолы» вызывает появление приблизительно 1-часового периода индукции, а добавка в 0,09 *г* — 4-часового периода, после чего реакция развивается обычным путем. Добавление большого количества смолы (1 *г*) сильно тормозит всю реакцию. Эффект торможения реакции добавкой «смолы» наблюдался также и в опытах окисления при температуре 110°. При окислении дибензила при температуре 150° добавка к исходному продукту 3 *г* вещества, полученного при 25-часовом окислении дибензила, снизила довольно сильно интенсивность процесса. Все эти факты свидетельствуют о тормозящем действии на процесс окисления дибензила смолистых кислородсодержащих промежуточных продуктов окисления.

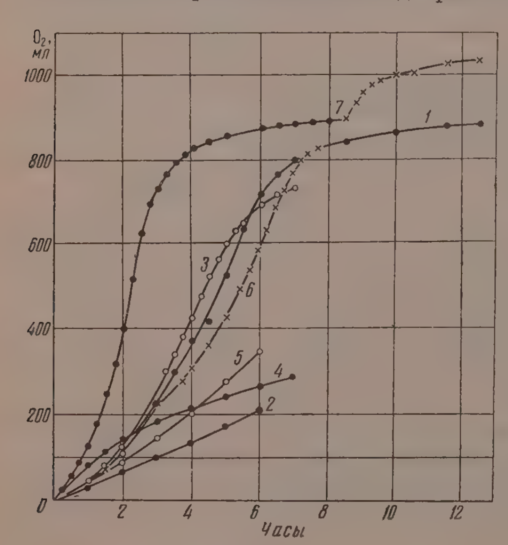
Были также проведены опыты по окислению дибензила с добавками бензальдегида и бензилового спирта как перед началом процесса окисления, так и на определенной стадии процесса. На кривых, показанных на фиг. 6, приведены данные о ходе поглощения кислорода в этих опытах, а в табл. 4 — состав продуктов реакции. Добавка большого количества бензилового спирта (48 *мМ*) до начала реакции полностью экранировала окисление дибензила: окислялся только сам бензиловый спирт. Добавка бензилового спирта в небольшом количестве (5,6 *мМ*) до начала реакции

Таблица 4

Добавка и условия ее введения	Длительность в часах	Израсходовано в *мМ*		Найдено в продуктах реакции в *мМ*			
		O_2	$C_{14}H_{14}$	перекиси	кислоты	альдегидов	спирта
5,6 *мМ* $C_6H_5CH_2OH$ до начала реакции	6	15,5	8,8	6,7	3	3,36	4,9
48 *мМ* $C_6H_5CH_2OH$ до начала реакции	7	12,7	0,5	2	3	6,24	27
5,6 *мМ* $C_6H_5CH_2OH$ в середине реакции	7—30	35	22 (24) *	0,67 (3)	14 (14)	11,7 (12)	7,6 (7)
9,5 *мМ* C_6H_5CHO до начала реакции	6	9,35	5,77	2,97	5,65	6,36	3,08
5,6 *мМ* C_6H_5CHO в середине реакции	7	32,7	21,4 (23)	0,67 (5)	16,5 (11)	14,8 (11,2)	7,8 (7)

* В скобках приведены количества продуктов, получающихся при соответствующем поглощении кислорода в опытах без добавок.

довольно сильно затормозила процесс, причем количество спирта в конце реакции не увеличилось по сравнению с обычным, т. е. спирт в ходе реакции расходовался. Добавка бензальдегида (9,5 *мМ*) до начала реакции приводит к сравнительно медленной реакции; кривая поглощения кислорода в этом случае напоминает таковую на конечной стадии окисления — замедление и прямолинейный ход кривой. Добавка же тех же количеств как бензальдегида, так и бензилового спирта в уже идущую реакцию практически не влияет на ход окисления. Из этих фактов следует, что как бензальдегид, так и бензиловый спирт в заметной степени влияют на начальную стадию процесса окисления дибензила, причем оба эти соединения, расходуются в процессе окисления дибензила; небольшие добавки их во второй стадии процесса за пределами максимального содержания перекисей уже не оказывают заметного влияния на процесс.



Фиг. 6. Влияние различных добавок на кинетику поглощения кислорода при 140°:

1 — без добавки; 2 — с добавкой 9,5 *мм* C_6H_5CHO до начала реакции; 3 — с добавкой 5,6 *мМ* C_6H_5CHO в середине реакции; 4 — с добавкой 48 *мМ* $C_6H_5CH_2OH$ до начала реакции; 5 — с добавкой 5,6 *мМ* $C_6H_5CH_2OH$ до начала реакции; 6 — с добавкой 6,6 *мМ* $C_6H_5CH_2OH$ в середине реакции; 7 — с добавкой 3,5 *мМ* гидроперекиси до начала и 1,4 *мМ* гидроперекиси после замедления реакции

Особенно интересно было проверить также влияние добавок гидроперекиси на течение реакции, поскольку известно, что гидроперекиси, образующие при распаде свободные радикалы, катализируют процессы окисления. Гидроперекись дибензила, выделенная из продуктов реакции,

имела перекисное число 810, т. е. в ней содержалось 87% чистой гидроперекиси дибензила (перекисное число чистой гидроперекиси дибензила 935). Добавление 0,86 *г* этой гидроперекиси к исходному продукту резко увеличило начальную скорость окисления: поглощение кислорода пошло сразу со скоростью, соответствующей при окислении без добавки моменту, когда в реакционной смеси имеется уже ~ 4 *мМ* гидроперекиси, что соответствует количеству ее, добавленному в начале опыта. Таким образом, подтверждается, что именно гидроперекись обусловливает вырожденное разветвление, т. е. автоускорение реакции окисления дибензила.

Представлялось также весьма интересным проследить влияние добавки гидроперекиси в тот момент, когда реакция окисления уже сильно заторможена, а в продуктах реакции обнаруживаются лишь следы гидроперекиси. После того как опыт с добавкой гидроперекиси до начала реакции был проведен 8,5 час., когда поглощение кислорода сильно замедлилось и скорость его равнялась всего 10 *мл/час*, в реактор было добавлено 0,57 *г* гидроперекиси с перекисным числом 500. После этого поглощение кислорода резко возросло, хотя и пошло затем с замедлением.

Из результатов опытов по окислению дибензила видно, что эта реакция принадлежит к типу цепных реакций с вырожденными разветвлениями [7], обусловленными первоначальным образованием гидроперекиси, при распаде которой возникают свободные радикалы. По мере накопления гидроперекиси реакция окисления дибензила ускоряется, но одновременно с этим ускоряется и распад гидроперекиси, следствием которого является не только генерирование свободных радикалов, но также и образование бензальдегида и спирта. Бензальдегид и спирт являются промежуточными продуктами в процессах образования бензойной кислоты и, вероятно, смолистых продуктов окислительного уплотнения. Эти смолистые продукты являются ингибиторами окисления дибензила. При этом ингибитор действует, очевидно, не на стадию распада гидроперекиси, так как в этом случае добавка гидроперекиси после затормаживания реакции окисления, когда в смеси имеется уже очень большое количество ингибитора, не ускоряла бы течения реакции. Вместе с тем после затормаживания реакции процесс окисления дибензила не прекращается нацело, а продолжает идти в течение очень длительного времени с небольшой, но постоянной скоростью.

Такой характер течения реакции нельзя объяснить влиянием ингибитора в результате взаимодействия его с радикалами, ведущими цепь, с образованием малоактивных радикалов, неспособных к продолжению цепи. Мы предполагаем, что ингибитор уничтожает лишь разветвление цепей путем такого взаимодействия перекисных радикалов с молекулой ингибитора, при котором не образуется гидроперекиси. При взаимодействии ингибитора с перекисным радикалом образуются продукты реакции и радикал $R_1O^{\cdot}$ со свободной валентностью у атома кислорода. Этот радикал может реагировать с исходным углеводородом, давая дибензильный радикал, который при взаимодействии с кислородом даст перекисный радикал. Перекисный радикал, как уже отмечалось выше, взаимодействует с ингибитором, исключая образование гидроперекиси, а следовательно, и исключая возможность дальнейшего разветвления цепи реакции. Таким образом, дибензил медленно расходуется, давая продукты реакции, минуя стадию образования гидроперекиси, неразветвленным цепным путем. Если ингибитор действует именно таким образом, то тогда смола, добавленная до начала реакции, должна тормозить ее. При очень малых добавках ингибитора расход углеводорода и кислорода может быть так незначителен, что его трудно заметить. При добавках значительных количеств ингибитора в начальной стадии процесса должна была бы наблюдаться небольшая постоянная скорость окисления. Эти закономерности подтвердились в опытах с добавками смолы.

На основании изложенных выше экспериментальных данных и тео-

ретических соображений предлагается следующая схема механизма окисления дибензила:

0. $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \xrightarrow{+O_2,\ k_0} C_6H_5\dot{C}HCH_2C_6H_5 + HO_2$

1. $C_6H_5\dot{C}HCH_2C_6H_5 + O_2 \xrightarrow{k_1} C_6H_5\underset{\substack{|\\ OO^{\cdot}}}{C}HCH_2C_6H_5$

2. $C_6H_5\underset{\substack{|\\ OO^{\cdot}}}{C}HCH_2C_6H_5 + RH \xrightarrow{k_2} C_6H_5\underset{\substack{|\\ OOH}}{C}HCH_2C_6H_5 + R^{\cdot}$

3. $C_6H_5\underset{\substack{|\\ OOH}}{C}HCH_2C_6H_5 \xrightarrow{k_3} C_6H_5\underset{\substack{\|\\ O}}{C}H + \dot{O}H + C_6H_5\dot{C}H_2$

4,5. $C_6H_5\underset{\substack{|\\ OOH}}{C}HCH_2C_6H_5 \xrightarrow{k_4} C_6H_5\underset{\substack{\|\\ O}}{C}H + C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{k_5,\ +O_2}$ ингибитор J

$C_6H_5CHO \xrightarrow{+O_2} C_6H_5COOH \xleftarrow{+O_2} C_6H_5CH_2OH$

6. $C_6H_5\underset{\substack{|\\ OO^{\cdot}}}{C}HCH_2C_6H_5 + J \xrightarrow{k_6}$ продукты реакции $+ R_1O\cdot$

7. $R_1O\cdot + C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \xrightarrow{k_7} R_1OH + C_6H_5\dot{C}HCH_2C_6H_5$

8. $2RO_2\cdot \xrightarrow{k_8}$ обрыв

9. $2R_1O\cdot \xrightarrow{k_9}$ обрыв

10. $RO_2\cdot + R_1O^{\cdot} \xrightarrow{k_{10}}$ обрыв $(k_8 = k_9 = k_{10})$

В этой схеме развития реакции по цепному механизму мы исходим из общепринятых в настоящее время представлений о механизме жидкофазного окисления углеводородов [8] с учетом автоингибирования реакции промежуточным продуктом окисления путем уничтожения возможности разветвления и переводом реакции в неразветвленную цепную реакцию. Разумеется, что в схеме отражено образование только основных продуктов реакции. Эта схема отражает все найденные нами экспериментальные факты по окислению дибензила. Математический анализ схемы показывает полную применимость ее к объяснению механизма окисления дибензила [9].

ВЫВОДЫ

1. Окисление дибензила является цепной реакцией с вырожденными разветвлениями.

2. Окисление дибензила в начальной стадии является автоускоряющейся реакцией. Причиной автоускорения этой реакции является повышение концентрации свободных радикалов за счет распада моногидроперекиси дибензила, образующейся в качестве первичного продукта окисления;

3. На более поздней стадии процесса наступает самоторможение реакции окисления дибензила под воздействием образующихся в реакции смолистых продуктов, являющихся ингибиторами.

4. Из экспериментальных данных рассчитана величина энергии активации для начала процесса окисления дибензила, равная 29 *ккал/моль*,

и на этом основании, с учетом предложенной схемы механизма реакции, определена величина энергии активации взаимодействия перекисного радикала с молекулой дибензила, равная 13 *ккал/моль*.

5. На основании полученных экспериментальных данных предложена схема радикально-цепного механизма реакции, отражающая все наблюдаемые экспериментально закономерности и учитывающая автоингибирование реакции путем гибели перекисных радикалов при их взаимодействии с ингибитором без образования при этом перекиси.

Институт нефти
АН СССР

Поступило
11.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Эвентова и сотрудники, Вестник МГУ, № 6, 91 (1954); Уч. Зап. МГУ, вып. 151, кн. 8, 293 (1951); вып. 3, № 5, 91 (1954).
2. С. Р. Сергиенко, П. Н. Галич и Л. Л. Спивак, Ж. аналит. химии 12, 139 (1957).
3. С. Р. Сергиенко, Н. А. Измайлов, П. Н. Галич и Л. Л. Спивак, Ж. аналит. химии 10, 315 (1955).
4. И. В. Березин, Докл. АН СССР 99, 563 (1954).
5. C. O. Willits, K. Riccint, H. B. Knight, D. Swern, Analyt. Chem. 24, 785 (1952).
6. И. В. Березин, Е. Денисов, Н. М. Эмануэль, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1954.
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
8. Д. Кнорре, З. Майзус, Л. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии 4, 416 (1957).
9. Н. Я. Черняк, Кандидатская диссертация, Институт нефти АН СССР, М., 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

Б. М. МИХАЙЛОВ и И. С. САВЕЛЬЕВА

О ДЕЙСТВИИ ТИОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА АНИЛЫ И АЗОБЕНЗОЛ

Одним из нас и Блохиной [1, 2] было найдено, что многоядерные и этиленовые углеводороды с ароматическими заместителями вступают с тиоуксусной кислотой в присутствии кислорода в сопряженную реакцию, в результате которой образуются дитиоацетильные или окситиоацетильные производные углеводородов. С целью дальнейшего изучения этой интересной реакции нами было предпринято исследование превращений азометиновых соединений под действием тиоуксусной кислоты в присутствии молекулярного кислорода.

Тиоуксуснокислый раствор бензофенонанила при встряхивании энергично поглощает кислород. Реакция сопровождается разогреванием и окрашиванием реакционной смеси в синий цвет, который к концу реакции исчезает. В результате реакции, заканчивающейся при поглощении эквимолекулярного количества кислорода, считая на анил, получается с выходом 93% ацетанилид, бензофенон (59%), диацетилдисульфид (в количестве, превышающем эквимолекулярное) и сера. Течение реакции может быть выражено уравнением

$$(C_6H_5)_2C = NC_6H_5 + 3\,CH_3COSH + O_2 = C_6H_5NHCOCH_3 + \\ + (C_6H_5)_2CO + (CH_3COS)_2 + S + H_2O \qquad (1)$$

Для выявления промежуточных стадий процесса, выражаемого этим уравнением, были поставлены опыты по взаимодействию бензофенонанила и тиоуксусной кислоты в отсутствие кислорода. Можно было ожидать образования продукта присоединения кислоты по двойной углерод-азотной связи

$$(C_6H_5)_2\underset{\displaystyle SCOCH_3}{\underset{|}{C}} - NHC_6H_5 \quad (I)$$

как это имеет место при действии тиоуксусной кислоты на бензальантраниловую кислоту [3]. Однако оказалось, что при реакции между тиоуксусной кислотой и бензофенонанилом образуется не продукт присоединения (1), а ацетанилид и тиобензофенон, согласно следующему уравнению:

$$(C_6H_5)C = NC_6H_5 + CH_3COSH = (C_6H_5)_2CS + C_6H_5NHCOCH_3 \qquad (2)$$

Аналогично протекает реакция между ацетофенонанилом и тиоуксусной кислотой — в результате ее получается ацетанилид и тиоацетофенон

$$C_6H_5\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = NC_6H_5 + CH_3COSH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = S + C_6H_5NHCOCH_3 \qquad (3)$$

Окрашивание реакционной смеси в синий цвет при действии тиоуксусной кислоты на бензофенонанил в присутствии кислорода указывает на то, что в процессе реакции образуется тиобензофенон. Очевидно, на первой стадии реакция протекает по уравнению (2), а затем образующийся

тиобензофенон окисляется в бензофенон. Опыт показал, что тиобензофенон действительно окисляется молекулярным кислородом в тиоуксуснокислом растворе, причем образуются бензофенон и сера. Кроме того, при этом получаются диацетилдисульфид, диацетилсульфид и сероводород, являющиеся продуктами превращения тиоуксусной кислоты в условиях сопряженной реакции окисления.

Азобензол при нагревании с тремя эквивалентами тиоуксусной кислоты полностью вступает в реакцию, причем образуются N-ацетилгидразобензол, диацетилдисульфид и сероводород. Реакция выражается уравнением:

$$C_6H_5N = NC_6H_5 + 3\,CH_3COSH = C_6H_5NH - \underset{\displaystyle COCH_3}{\underset{|}{N}}C_6H_5 + (CH_3COS)_2 + H_2S \qquad (4)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие тиоуксусной кислоты на бензофенонанил. В двугорлую колбу, наполненную углекислым газом, помещалось 20 *г* (77,8 *мМ*) бензофенонанила и затем приливалось 24 *мл* тиоуксусной кислоты. Реакционный раствор приобретал сначала светло-зеленую окраску, а затем становился синим. На следующий день в вакууме отгонялся избыток тиоуксусной кислоты, и остаток обрабатывался при нагревании 170 *мл* петролейного эфира. Оставшийся нерастворенным ацетанилид отфильтровывался и промывался петролейным эфиром. Получено 9,8 *г* (93,3% от теорет.) ацетанилида с т. пл. 109—114,5°. После перекристаллизации вещество имело т. пл. 115°. Литературные данные [4]: т. пл. 115°.

От основного петролейно-эфирного фильтрата отгонялся растворитель, и остаток перегонялся в вакууме. Получена фракция (9 *г*) с т. кип. 149—153° (7 *мм*), представляющая собой тиобензофенон (выход 58,8%). После кристаллизации из петролейного эфира тиобензофенон плавился при 48—50°. Литературные данные [5]: т. кип. 155° (10 *мм*); [6]: т. кип. 54—55°.

Действие тиоуксусной кислоты на ацетофенонанил. Опыт проводился в атмосфере газа. К 10 *г* (51 *мМ*) ацетофенонанила прибавлено 15 *мл* тиоуксусной кислоты. По окончании реакции отгонялся избыток тиоуксусной кислоты, а остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 2,1 *г* тиоацетофенона с т. кип. 105—106° (14 *мм*), выход 39,5% и 5 *г* ацетанилида с т. кип. 152—154° (7,5 *мм*); выход 72,5%.

Окисление тиобензофенона кислородом в присутствии тиоуксусной кислоты. В наполненную сухим кислородом колбу, соединенную с газометром, содержащим кислород, вливался раствор 14,5 *г* (73,2 *мМ*) тиобензофенона в 102 *мл* тиоуксусной кислоты. Затем открывался кран, соединяющий газометр с колбой, и реакционная смесь при охлаждении водой энергично встряхивалась. В течение 30 мин. поглотилось 842 *мл* (37,6 *мМ*) кислорода. По окончании реакции колба отъединялась от газометра, и реакционная смесь продувалась азотом. Выделившийся сероводород поглощался уксуснокислым раствором уксуснокислого кадмия. Получено 1,19 *г* окиси меди, что соответствует 0,51 *г* сероводорода. Затем отгонялся избыток тиоуксусной кислоты и остаток фракционировался в вакууме. Получены фракции:

Фр. I,	т. кип. 43—45° (7 *мм*);	3,19 *г*
Фр. II,	т. кип. 83—85° (7 *мм*);	4,45 *г*
Фр. III,	т. кип. 135—148° (5 *мм*);	3,33 *г*
Фр. IV.	т. кип. 148—170° (5 *мм*);	6,6 *г*
	Остаток	3,49 *г*

Фракция I представляла собой диацетилсульфид, которого выделено 27 *мМ*. Найдено: C 40,79; 40,92; H 5,27; 5,15%; $C_4H_6O_2S$. Вычислено: C 40,66; H 5,12%.

Вторая фракция представляла собой диацетилдисульфид (4,45 *г*; 29,6 *мМ*). Найдено: S 42,41; 42,59%; $C_4H_6O_2S_2$. Вычислено: S 42,69%.

Бензольный раствор фракций III и IV подвергался хроматографированию на окиси алюминия. Выделено 7,4 *г* бензофенона (40,7 *мМ*) и 0,27 *г* серы (т. пл. 117,5—119°).

Остаток от фракционированной перегонки (3,49 *г*) подвергался кристаллизации из бензола, а маточный раствор от кристаллизации хроматографировался на окиси алюминия (растворители бензол—петролейный эфир 1 : 1). Получено 1,76 *г* серы с т. пл. 110—117°, которая после повторной кристаллизации из бензола имела т. пл. 118,5—119°.

Действие тиоуксусной кислоты на бензофенонанил в присутствии кислорода. Трехгорлая колба, снабженная термометром и капельной воронкой, соединялась с газометром, содержащим кислород; между колбой и газометром находилась трубка с фосфорным ангидридом. Колба наполнялась сухим кислородом, в нее помещалось 20 *г* (77,8 *мМ*) бензофенонанила и затем приливалось 100 *мл* тиоуксусной кислоты. Кран газометра открывался, и реакционная смесь встряхивалась. Происходило поглощение кислорода, окрашивание реакционного раствора в синий цвет и разогревание. За первые 20 мин. поглотилось 850 *мл* кислорода (при нормальных условиях), за последующие 2 часа — еще 627 *мл* кислорода. По окончании реакции раствор обесцветился. Из реакционной смеси отгонялся избыток тиоуксусной кислоты и вещество с т. кип. 77—79,5° (6,5 *мм*) в количестве 13 *г* (86,7 *мМ*), оказавшееся диацетилсульфидом.

Остаток обрабатывался при нагревании 150 *мл* петролейного эфира. Нерастворившийся осадок отфильтровывался, промывался петролейным эфиром и перекристаллизовывался из воды. Получено 8 *г* (59,2 *мМ*) ацетанилида с т. пл. 114—115,5°. Эфирно-петролейный раствор упаривался, и остаток перегонялся в вакууме. Получено 13,7 *г* (75,2 *мМ*) бензофенона с т. кип. 145—150° (9 *мм*). Перекристаллизованный из спирта бензофенон имел т. пл. 46—48°. Остаток после перегонки бензофенона кристаллизовался из бензола. Получено 0,24 *г* серы с т. пл. 118,5—119°.

Действие тиоуксусной кислоты на азобензол. В колбу, снабженную обратным холодильником, соединенным с газометром, помещалось 5 *г* (27 *мМ*) азобензола и 8,4 *г* (108 *мМ*) тиоуксусной кислоты. Реакционная смесь 2 час. нагревалась на водяной бане. При этом выделилось 326 *мл* (14,5 *мМ*) сероводорода (при нормальных условиях). Образовавшийся осадок отфильтровывался, промывался эфиром и перекристаллизовывался из бензола. Получено 5,1 *г* N-ацетилгидразобензола с т. пл. 158,5—160,5°; выход 83%. Литературные данные [7]: т. пл. 159°. Из основного маточного раствора отгонялась тиоуксусная кислота и остаток перегонялся в вакууме. Получено 2,5 *г* диацетилдисульфида с т. кип. 76—80° (6 *мм*).

ВЫВОДЫ

1. Бензофенонанил и ацетофенонанил реагируют с тиоуксусной кислотой с образованием ацетанилида и, соответственно, тиобензофенона и тиоацетофенона.

2. Тиобензофенон в присутствии кислорода вступает с тиоуксусной кислотой в сопряженную реакцию окисления с образованием бензофенона, диацетилдисульфида, диацетилсульфида, сероводорода и серы.

3. Тиоуксусная кислота реагирует с азобензолом с образованием N-ацетилгидразобензола, диацетилдисульфида и сероводорода.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и А. Н. Блохина, Докл. АН СССР, 80, 373 (1951).
2. Б. М. Михайлов и А. Н. Блохина, Проблемы механизма органических реакций, Киев, 1954, стр. 215.
3. G. W. Stacy, R. I. Morath, Z. Amer. Chem. Soc. 74, 3885 (1952).
4. H. Inoue, Bull Chem. Soc. Japan 1, 177 (1926).
5. S. K. Metze, Z. Indian Chem. Soc. 9, 633 (1932).
6. H. Staudinger, H. Freudenberger. Ber. 61, 1577 (1928).
7. D. Stern, Ber. 17, 380 (1884).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

Э. Н. САФОНОВА, В. М. БЕЛИКОВ и С. С. НОВИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НИТРОПИРРОЛОВ

СООБЩЕНИЕ 2. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НИТРОПИРРОЛОВ

В предыдущем сообщении был описан новый метод синтеза N-замещенных динитропирролов. Полученному N-метильному производному было приписано строение N-метил-3,4-динитропиррола. Не найдя путей встречного синтеза этого соединения, мы предприняли синтез некоторых других моно- и динитропирролов как замещенных, так и незамещенных при азоте, с тем чтобы сравнить их химические свойства и ультрафиолетовые спектры поглощения с химическими свойствами и ультрафиолетовыми спектрами описанного в предыдущем сообщении метилдинитропиррола.

Таблица

№ по пор.	Вещество	Способ получения	Т. пл. в °С	Литературные ссылки
1	3-нитропиррол (NO_2; N—H)	Нитрованием пиррола этилнитратом в присутствии мет. Na	64	[1,2]
2	2-нитропиррол (NO_2; N—H)	Нитрованием пиррола смесью $HNO_3/(CH_3CO)_2O$ при —15 — 10°	55	[3]
3	O_2N, NO_2; N—H	Нитрованием 2-нитропиррола смесью $HNO_3/(CH_3CO)_2O$ при —15 — 10°	149—150	[3]
4	O_2N, NO_2; N—H		173	[3]
5	NO_2; N—C_6H_5	Нитрованием N-фенилпиррола смесью $HNO_3/(CH_3CO)_2O$ при — 10 — 15°	108	[4]
6	NO_2; N—C_6H_5		79	

В таблице представлены описанные в литературе нитропирролы, не имеющие заместителей у углеродных атомов.

Исходя из того, что карбоксильная группа в пиррольном ядре легко замещается на нитрогруппу [3], мы попытались получить N-метил-3,4-динитропиррол нитрованием 1-метилпирролдикарбоновой-3,4-кислоты, но не получили желаемого результата. Было получено только вещество с т. пл. 214—215°, которое ближе не исследовано. Мы не смогли получить также β-нитропиррол взаимодействием пиррола с $C_2H_5ONO_2$ в присутствии Na. Описанный в литературе синтез очень сложен, и выход не превышает 1% от теорет., хотя этот метод и вошел в учебники и монографии [5].

Другой возможный путь синтеза β-нитропиррола — декарбоксилирование легко доступной 4-нитропирролкарбоновой-2 кислоты приводит только к димеру β-нитропиррола, имеющему строение [2]

O_2N … NO_2; N H, N H

В этой работе мы синтезировали ранее не описанные N-метил-2-нитропиррол, N-метил-3-нитропиррол и N-метил-2,4-динитропиррол следующим образом.

При нитровании N-метилпиррола была получена с 64%-ным выходом смесь двух изомерных N-метилнитропирролов, которая была разделена разгонкой:

$$\text{N-CH}_3\text{-пиррол} \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{HNO_3} \text{2-}NO_2 \text{ (N-}CH_3) + \text{3-}NO_2 \text{ (N-}CH_3)$$

т. пл. 31—31,5° т. пл. 64,5—65,5°

Положение нитрогруппы было доказано метилированием по азоту 2-нитропиррола. Полученный продукт был идентичен N-метилнитропирролу с т. пл. 31—31,5°.

Как и следовало ожидать, дальнейшее нитрование изомерных мононитропирролов привело к N-метил-2,4-динитропирролу:

NO_2, N, CH_3 → O_2N, NO_2, N, CH_3 ← NO_2, N, CH_3

т. пл. 95,5-96,5°

Кроме того, были получены 2-нитропиррол, 2,4- и 2,5-динитропирролы, ранее не описанные в литературе. Методика получения и очистки 2-нитропиррола была существенным образом изменена, что позволило повысить выход с 21 до 60%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Метилпирролдикарбоновая-3,4-кислота получена по прописи Корнфельда и Джонса [6]. Полученный продукт имел т. пл. 253—254° (с разложением). Литературные данные: 275—276° (с разложением). Найдено: С — 49,89; 49,64; Н 4,30; 4,16; N 8,65; 8,73%. $C_7H_7O_4N$. Вычислено: С — 49,70; Н 4,13; N 8,28%.

Нитрование N-метилпиррол-3,4-дикарбоновой кислоты. 0,2 *г* кислоты прибавляют к 10 *мл* нитрующей смеси [1 часть HNO_3 (d = 1,36) и 3 части H_2SO_4 (96%)] при охлаждении льдом. После прибавления кислоты смесь перемешивается при охлаждении 1 час, реакционную массу выливают на лед и водный раствор экстрагируют эфиром. После отгонки эфира остает-

ся масло, перемешанное с кристаллами. Кристаллы отжимают на пористой пластинке и перекристаллизовывают из диоксана. Температура плавления белых мягких игл 214—215°. Смешанная проба с 3,4-динитро-N-метилпирролом плавилась при 146—151°. Вещество больше не исследовалось ввиду того, что его было получено очень мало. Пиррол был получен сухой перегонкой аммонийной соли сахарной кислоты [7].

Получение 2-нитропиррола. Методика Ринкеса [3] была существенно изменена, что позволило увеличить выход с 21 до 55—60%. Нитрующую смесь, состоящую из 5,8 *г* HNO_3 ($d = 1{,}5$) и 30 *мл* уксусного ангидрида, охлажденную льдом с солью, прибавляют в течение полутора часов при перемешивании к раствору 5 *г* пиррола в 40 *мл* уксусного ангидрида. Реакционную колбу охлаждают смесью сухого льда с ацетоном. После прибавления нитрующей смеси охлаждение и перемешивание продолжают еще полтора-два часа, затем окрашенную в черный цвет реакционную массу выливают на толченый лед. Полученный раствор отфильтровывают через бумажный фильтр от углистого черного осадка. Фильтрат экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки нейтрализуют сухим бикарбонатом натрия, промывают водой и сушат Na_2SO_4 или $MgSO_4$. Высушенный темно-желтый эфирный раствор 2-нитропиррола упаривают в вакууме приблизительно до $^1/_4$ объема и хроматографируют на колонке из окиси алюминия. Чистое вещество, дающее светло-желтую зону, легко вымывается эфиром, примеси же образуют несколько ярко окрашенных зон в верхней части хроматографической колонки и эфиром не вымываются. Выход 2-нитропиррола с т. пл. 49—50° — 5,32 *г* (~ 63%). Полученный продукт пригоден для дальнейшего нитрования.

Для спектроскопических исследований полученный 2-нитропиррол растворяют в эфире, еще раз хроматографируют и затем перекристаллизовывают из большого количества CCl_4 или из смеси эфир—петролейный эфир; т. пл. 53°. 2-Нитропиррол темнеет с поверхности при длительном стоянии на прямом свету. Найдено: С 42; 58; 42,52; Н 3,52; 3,72; N 25,26; 25,30%. $C_4H_4NO_2$. Вычислено: С 42,85; Н 3,57; N 25,00%.

Получение 2,4- и 2,5-динитропирролов. 2,4- и 2,5-Динитропирролы были получены по методике Ринкеса [5] с незначительными изменениями. Выход смеси динитропирролов 71%. Выход чистого 2,4-динитропиррола с т. пл. 149—150° 48%. Выход чистого 2,5-динитропиррола с т. пл. 172,5—173° 15%. Литературные данные [3]: выход 2,4-динитропиррола с т. пл. 149—150° 52%; выход 2,5-динитропиррола с т. пл. 173° 10,8%. Оба динитропиррола слегка темнеют с поверхности при длительном стоянии на прямом свету.

Получение 2,4-динитропиррола из 4-нитро-2-пирролкарбоновой кислоты. 4-Нитро-2-пирролкарбоновая кислота была получена по прописи Хейла и Хойта [4] из хлоргидрата этилового эфира гликокола и натриевой соли нитромалонового диальдегида. Нитрование этой кислоты мы проводили по методике Ринкеса [3] с незначительными изменениями. Выход 2,4-динитропиррола после перекристаллизации из воды 45%; т. пл. 148—149°. Смешанная проба с 2,4-динитропирролом, полученным при нитровании 2-нитропиррола, не дает депрессии.

Метилирование 2-нитропиррола. 0,2 *г* 2-нитропиррола растворяют в 0,9 *мл* 2*N* раствора NaOH при небольшом нагревании. К теплому раствору прибавляют 0,17 *мл* (0,23 *г*) диметилсульфата. Сразу же выпадает масло, которое экстрагируется эфиром. Эфирный раствор пропускают через хроматографическую колонку с Al_2O_3, и эфир отгоняют. Оставшееся после отгонки эфира масло растворяют в смеси эфир-петролейный эфир и охлаждают льдом с солью. Выпавшие кристаллы фильтруют и сушат. Температура плавления полученного N-метил-2-нитропиррола 29—31°.

Метилирование 2,4-динитропиррола. 0,2 *г* 2,4-динитропиррола растворяют в 0,7 *мл* 2 *N* щелочи при нагревании. К теплому раствору прибавляют 0,12 *мл* (0,16 *г*) диметилсульфата. Выпавший при этом осадок промы-

вают водой, перекристаллизовывают из метанола и сушат в вакууме. Температура плавления полученного N-метил-2,4-динитропиррола 95,5—96,5°.

N-Метилпиррол получен по методике Хасинама [7]. Окисление крахмала производят азотной кислотой ($d = 1{,}18$) в присутствии V_2O_5 как катализатора. Получающийся после упаривания раствор сахарной кислоты нейтрализуют водным раствором CH_3NH_2 до слабо щелочной реакции, вновь упаривают и подвергают сухой перегонке; т. кип. 28—29° (25 *мм*); n_D^{19} 1,4879. 1 *г* *N*-метилпиррола получается из 25 *г* крахмала или сахара. Литературные данные: т. кип. 114—115° (748 *мм*); n_D^{17} 1,4899. При накоплении N-метилпиррола мы брали загрузки по 400 *г* крахмала.

Нитрование N-метилпиррола. К раствору 15 *г* N-метилпиррола в 125 *мл* уксусного ангидрида, при перемешивании и охлаждении смесью сухого льда с ацетоном, прибавляют охлажденную нитрующую смесь (16,7 *г* HNO_3, $d = 1{,}5$ и 60 *мл* уксусного ангидрида). Реакционная масса темнеет. После прибавления нитрующей смеси охлаждение и перемешивание продолжается еще 2—4 часа, после чего массу выливают на лед. Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр для отделения углистого остатка и экстрагируют эфиром. Эфир и уксусную кислоту отгоняют в вакууме. Остаток — темно-желтое масло — растворяют в небольшом количестве эфира и пропускают через колонку с окисью алюминия для предварительной очистки. Из полученного после хроматографирования раствора эфир удаляют в вакууме, оставшееся желтое масло частично кристаллизуется. Общий выход продукта после предварительной очистки — 64%. Кристаллы были отфильтрованы и дважды перекристаллизованы из CCl_4 с добавлением активированного угля. После такой обработки получают чистый N-метил-3-нитропиррол, представляющий собой чуть желтоватые игольчатые кристаллы с т. пл. 64—65,5° (1,62 *г*). Найдено: С 47,59; 47,80; Н 4,96; 4,99; N 22,23; 22,23%. $C_5H_6N_2O_2$. Вычислено: С 47,62; Н 4,76; N 22.22%.

Масло было подвергнуто разгонке в вакууме.

Фр. I, т. кип. 70—120° (2,5 *мм*); 10,3 *г*
Фр. II, т. кип. 120—122° (2,5 *мм*); 2,4 *г*

Остаток в перегонной колбе после перекристаллизации из CCl_4 с добавленим активированного угля дал 0,5 *г* вещества с т. пл. 64—65°. Фракция II полностью закристаллизовалась и после перекристаллизации дала чистый N-метил-3-нитропиррол с т. пл. 64,5—65,5°. Фракция I была вторично перегнана в вакууме. В результате разгонки была выделена фракция, кипящая при 70—72° (2,5 *мм*) (8,35 *г*); остаток в колбе закристаллизовался и дал после перекристаллизации из CCl_4 1,57 *г* N-метил-3-нитропиррола с т. пл. 64—65°. Общий выход N-метил-3-нитропиррола 6 *г*. Масло, кипящее при 70—72° (2,5 *мм*), кристаллизуется при охлаждении. Вещество было перекристаллизовано из смеси эфир-петролейный эфир при охлаждении раствора льдом с солью. N-Метил-2-нитропиррол получается в виде светло-желтых блестящих пластинок с т. пл. 31—31,5°. Смешанная проба с N-метил-2-нитропирролом, полученным при метилировании 2-нитропиррола, плавилась при 29—31°. Оба N-метилмононитропиррола слегка темнеют при длительном стоянии на прямом свету. Найдено: С 47,58; 47,76; Н 4,85, 4,99; N 22,43; 22,59%. $C_5H_6N_2O_2$. Вычислено: С 47,62; Н 4,76; N 22,22%.

Нитрование N-метил-3-нитропиррола. К раствору 2 *г* N-метил-3-нитропиррола в 30 *мл* уксусного ангидрида при перемешивании и охлаждении смесью сухого льда с ацетоном была довольно быстро добавлена охлажденная нитрующая смесь 4 *мл* HNO_3 ($d = 1{,}5$) и 30 *мл* уксусного ангидрида. Перемешивание и охлаждение продолжают еще 3 часа, после чего продукт выливают на толченый лед и оставляют на ночь. На следующий

день объем раствора доводят до 1,5—2 *л*, и раствор охлаждают смесью льда и соли. Выпадающий осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством ледяной воды и сушат на воздухе. Выход нитропродукта с т. пл. 87—89° 2,15 *г* (79%). После перекристаллизации из азотной кислоты ($d = 1{,}2$) и повторной перекристаллизации из водного метилового спирта т. пл. 89—90°. Перекристаллизация из сухого метанола дает продукт с т. пл. 95,5—96,5°, которая не меняется при дальнейших перекристаллизациях. Смешанная проба с N-метил-2,4-динитропирролом не дает депрессии точки плавления. Найдено: С 35,42; 35,27; Н 3,08; 3,09; N 24,55; 24,56%. $C_5H_5N_3O_4$. Вычислено: С 35,08; Н 2,91; N 24,56%. Вещество желтеет на свету.

Нитрование N-метил-2-нитропиррола. Процесс нитрования проводится вполне аналогично.

Выход динитропродукта — 1,45 *г* (53%). После двукратной перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 95,5—96,5°. Смешанная проба с N-метил-2,4-динитропирролом не дает депрессии точки плавления. Фильтраты после перекристаллизации были разбавлены водой, выпавшие кристаллы отфильтрованы и снова перекристаллизованы из метилового спирта, т. пл. 83—86,5°. Повторные перекристаллизации не делали температуру более четкой. Очевидно, выделенный из маточников продукт является смесью изомерных N-метилдинитропирролов.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы ранее не описанные в литературе N-метил-2-нитропиррол, N-метил-3-нитропиррол и N-метил-2,4-динитропиррол.
2. Значительно улучшен метод получения 2-нитропиррола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Angeli, Alessandri, Atti dei Lincei Rend. Roma [5] 20, 311 (1911).
2. W. J. Hale, W. V. Hoyt, J. Amer. Chem. Soc. 37, 2538 (1915).
3. I. J. Rinkes, Recueil. trav. chim. 53, 1167 (1934).
4. J. Dhont, J. P. Wibaut, Recueil. trav. chim. 62, 177 (1943).
5. И. Губен, Методы органической химии, ГНТИ, М.—Л., 4, книга 2; Н. Фишер, Н. Орт, Химия пиррола, ОНТИ, Л., 1, 1957.
6. E. C. Kornfeld, R. G. Jones, J. Organ. chem. 19, 1671 (1954).
7. J. Hachinama, H. Fujita, J. Soc. Chem. Ind. Japan 38, 744B (1935); H. Fujita, F. Maeschima, J. Hachinama, там же, 41, 63B (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

Я. Т. ЭЙДУС и Н. И. ЕРШОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ *

СООБЩЕНИЕ 20. ОТНОШЕНИЕ 3-МЕТИЛБУТЕНА-1 К ГИДРОКОНДЕНСАЦИОННОМУ КАТАЛИЗУ

Ранее [1] были приведены результаты исследования отношения пентенов нормального строения к реакции гидрополимеризации олефинов под действием малых количеств окиси углерода. Представляло интерес выяснить, как относится к этой реакции однозамещенный этилен, содержащий пять атомов углерода в молекуле, но не имеющий нормального строения. Для этой цели нами был выбран 3-метилбутен-1 (изопропилэтилен).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза 3-метилбутена-1 был использован продажный изоамиловый спирт брожения, т. кип. 129—132° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4081; d_4^{20} 0,8136, который подвергался дегидратации при 340—400° в токе азота над продажной окисью алюминия. После отделения от изомеров (2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2) 3-метилбутен-1 повторно перегонялся на колонке (внутренний диаметр 6 *мм*), окруженной посеребренной вакуумной рубашкой, с длиной рабочей части 75 *см* и со стеклянной насадкой. Полученный 3-метилбутен-1 имел т. кип. 19,5—20,5°; n_D^{15} 1,3677; d_4^{15} 0,6340; найдено *MR* 24,86; вычислено *MR* 24,82; бромное число 228. В спектре комбинационного рассеяния этого углеводорода найдены следующие частоты (интенсивности даны в визуальной десятибалльной шкале):

258 (0), 298 (2, ш), 323 (3, ш), 352 (2, ш), 382 (1, ш), 404 (0), 494 (0), 507 (5, р), 528 (1), 539 (1), 666 (1, W), 722 (1), 785 (5), 800 (7, р), 851 (0), 875 (0), 921 (5, ш), 958 (3), 996 (2), 1032 (2), 1103 (4, ш), 1138 (1), 1195 (2, ш), 1289 (7, р), 1305 (4, ш, фон), 1335 (1), 1361 (0), 1381 (2), 1418 (5), 1458 (5, ш), 1643 (10).

Были измерены в шкале циклогексана интенсивности некоторых наиболее ярких линий, которые были использованы для количественного анализа. Получены следующие значения: 507(22), 785(22), 800(30), 921(17), 1289(42) и 1643(90). Наличие в области частот колебаний двойной связи единственной линии 1643 $см^{-1}$ свидетельствует о том, что исследованный препарат не содержал в качестве примесей 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2.

Аппаратура, катализатор и порядок проведения опытов оставались такими же, как и в предыдущей работе [1]. Исходный 3-метилбутен-1 поступал в контактную стеклянную трубку диаметром 10 *мм* из автоматической бюретки, охлаждаемой снаружи водой до температуры 10—12°. Опыты проводились при атмосферном давлении и температуре 190° в проточной системе. Продукты реакции улавливались в двух приемниках при комнатной температуре и при —80° соответственно. Применявшиеся об-

---

* Под названием каталитической гидроконденсации в данной серии печатаются также работы по гидрополимеризации олефинов под действием малых количеств окиси углерода.

разцы катализатора (15—20 *г*, длина слоя 30—40 *см*) были одного приготовления; их активность проверялась на реакции гидрополимеризации этилена под действием малых количеств CO в присутствии H_2 и была достаточно велика: выход гидрополимеризата составлял ~500 *мл/м*³. Все катализаты после отделения от реакционной воды и промывки 2%-ным раствором соды и водой сушились над безводной сернокислой медью.

3-Метилбутен-1 (без газа-носителя). Прежде чем исследовать отношение 3-метилбутена-1 к реакции гидроконденсации с окисью углерода, нами изучалось поведение одного 3-метилбутена-1 (опыт 302), а также смеси его с водородом в аналогичных условиях (табл. 1).

Таблица 1

Номер опыта	Номер контакта	Длительность опыта в часах	Газ-носитель	Объемная скорость в *л/л·час*: C_5H_{10} (жидк.)	Объемная скорость: газ	Объемная скорость: пар-газ	Контракция газа в %	Получено жидкого конденсата в объемн. % от исход. C_5H_{10}
302	73	15,0	—	0,30	—	—	—	89,7
303	74	11,0	H_2	0,38	92	172	64,1	94,4
304	75	17,5	$H_2 + CO$	0,30	37	97,3	55,2	93,5
305	76	10,7	$H_2 + CO$	0,40	54	136	61,0	91,8

Таблица 2

Фракция	Пределы кипения в °C	Содержание в объемн. % от исходного катализата	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число	Содержание непредельных углеводородов в %
I	19,0—20,5	86,2	1,3658	0,6315	229	100,2
II *	22,0—38,0 **	12,0	1,3788	0,6513	225	98,5
Исходный катализат	—	—	1,3670	0,6325	227	99,7

* В пределах 20,5—22,0° перегналось < 1% катализата.
** Весь остаток от перегонки также кипит в пределах 34—38%.

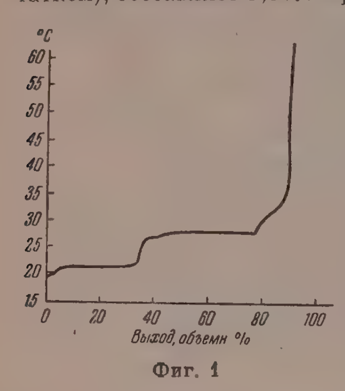
Для удаления H_2 из реакционной зоны и с поверхности катализатора после восстановления над контактом 73 было пропущено 7 *л* C_2H_4 при 190° и затем 5 *л* N_2 для удаления C_2H_4. Далее в течение 15 час. пропускался 3-метилбутен-1. Из 135,5 *мл* пропущенного углеводорода получено 121,5 *мл* жидкого катализата (n_D^{20} 1,3670; d_4^{20} 0,6325; бромное число 227). Катализат в количестве 80 *мл* разгонялся на вышеупомянутой колонке при давлении 750 *мм*.

Как видно из табл. 2, по константам фракция I представляет собой непрореагировавший 3-метилбутен-1, а фракция II — продукт изомеризации исходного 3-метилбутена-1. Поскольку в данных условиях реакции скелетной изомеризации не наблюдается [2], можно полагать, что фракция II содержит 2-метилбутен-2 (т. кип. 38,53°, n_D^{20} 1,3874; d_4^{20} 0,6623 [3]) и 2-метилбутен-1 (т. кип. 31,16°; n_D^{20} 1,3778; d_4^{20} 0,6504 [3]), которые образовались путем смещения двойной связи в исходном углеводороде. Наличие этих углеводородов установлено также исследованием спектров комбинационного рассеяния фракций (см. ниже). Таким образом, в указанных условиях произошла только изомеризация 3-метилбутена-1 путем смещения двойной связи на 12%.

3-Метилбутен-1 в токе водорода. С 3-метилбутеном-1 в токе H_2 проведен опыт 303 (табл. 1) в аналогичных условиях с применением контакта 74. Углеводород пропущен в течение 11 час. при объемном отношении $C_5H_{10} : H_2$ в парогазовой фазе, равном 0,84. Из 125 *мл* пропущенного 3-

метилбутена-1 получено 118 *мл* жидкого катализата (n_D^{20} 1,3632; d_4^{20} 0,6242; бромное число 70). Катализат в количестве 105 *мл* разгонялся на указанной выше колонке при давлении 756 *мм*. Кривая разгонки дана на фиг. 1.

В табл. 3 приведены константы отобранных фракций. Как видно из фиг. 1 и табл. 3, часть катализата, кипящая выше 40° (фракция IV с остатком), составляет 5,3%. Фракция I почти вся кипела при 21—22° (фиг. 1), следовательно выше, чем исходный 3-метилбутен-1, однако ее константы были значительно ниже констант этого углеводорода. Кроме того, как это видно из значения бромного числа, эта фракция содержит только 64,5% непредельных. Отсюда следует, что фракция I (табл. 3) содержит 35,5% продукта гидрирования 3-метилбутена-1, а именно 2-метилбутана (т. кип. 27,85°; n_D^{20} 1,3537, p_4^{20} 0,6197) [3], что подтверждается также исследованием ее спектра комбинационного рассеяния света (табл. 4).



Фиг. 1

Количественные спектральные измерения показали, что фракция I содержит 35% 2-метилбутана, 60% 3-метилбутена-1 и 5% 2-метилбутена-2. Появление 2-метилбутана в нижекипящей фракции вполне закономерно, так как 3-метилбутен-1 дает с 2-метилбутаном азеотропную смесь с т. кип. 20° [4]. Фракция II в основном кипит при 27—28° (фиг. 1) и содержит 15% исходного олефина и 85% 2-метилбутана; фракция III содержит ~60% 2-метилбутана и ~40% смеси изомеров исходного олефина 2-метилбутена-2 и 2-метилбутена-1, образовавшихся смещением двойной связи. Из приведенных данных видно, что катализат, полученный в опыте 303, содержит 57,5% 2-метилбутана, 29% непрореагировавшего 3-метил-бутена-1, 3% 2-метилбутена-2 и 2-метилбутена-1, а также 5,3% углеводородов C_6 и выше. Из сравнения результатов опытов 302 и 303 видно, что образование углеводородов C_6 и выше обязано присутствию H_2.

3-Метилбутен-1 в токе газовой смеси водорода и окиси углерода. С 3-метилбутеном-1 в токе газовой смеси водорода и окиси углерода проведены два опыта: 304 и 305 (табл. 1).

Опыт 304. 3-метилбутен-1 пропускался над контактом 75 в течение 17,5 час. совместно с газовой смесью CO и H_2. Исходная парогазовая смесь состояла из 63,0% C_5H_{10}, 4,4% CO и 32,6% H_2, а конечный газ — из 0,4% CO_2, 1,2% C_nH_{2n}, 6,9% CO, 69,1% H_2, 22,4% C_nH_{2n+2}. Исходный водород прореагировал на 65,1%, а CO — на 74,3%.

Из 162 *мл* исходного 3-метилбутена-1 получено 151,5 *мл* катализата (n_D^{20} 1,3723; d_4^{20} 0,6349; бромное число 163,5); из него, при нагревании

Таблица 3

Фракция	Пределы кипения в °C	Содержание в объемн. % от исходного катализата	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число	Количество непредельных углеводородов в %
I	19,5—22,0	34,8	1,3557	0,6171	147,4	64,5
II	22,0—28,5	44,7	1,3580	0,6208	34,0	14,8
III	28,5—40,0	9,7	1,3663	0,6339	90,9	39,7
IV	40 —100	4,8	1,3764	0,6600	72,8	38,0
Остаток		0,5	—	—	—	—
Потери		5,5	—	—	—	—
Исходный катализат		100,0	1,3632	0,6242	70,2	

Таблица 4*

Фракция I, т. кип. 19,5—22,0°	3-Метилбутен-1	2-Метилбутан	Фракция I, т. кип. 19,5—22,0°	3-Метилбутен-1	2-Метилбутен
253 (0)	258 (0) **				1014 (6, ш)
270 (0)		271 (0, ш)***	1025 (2)		
296 (1, ш)	298 (2, ш)		1032 (2)		1035 (9)
321 (1, ш)	323 (3, ш)		1060 (0)		
352 (2, ш)	352 (2, ш)				
369 (1)		367 (6)	1102 (4, ш)	1103 (4, ш)	
388 (1)	382 (1, ш)		1144 (3, ш)	1138 (1)	1147 (7)
			1169 (3, ш)		1177 (7)
432 (0)			1194 (4, ш)	1195 (2, ш)	
462 (2)		461 (10)	1227 (2, ш)		
506 (4)	507 (5, р)		1236 (3, ш)		
			1287 (7)	1289 (7, р)	
610 (0)			1305 (4, ш)	1305 (4, ш)	1295 (3)
664 (1)	666 (1, ш)		1320 (1)		
764 (3)		764 (28, р)	1334 (2)	1335 (1)	1337 (6)
782 (3)	785 (5)				1353 (6)
799 (7)	800 (7, р)	796 (22, р)	1362 (1)	1361 (0)	
			1380 (2)	1381 (2)	
918 (4)	921 (5, ш)	909 (9)	1419 (5)	1418 (5)	
			1620 (0)		
		954 (6)	1643 (9, р)	1643 (10)	
993 (1, ш)	996 (2)		1679 (0)		

*) Линии в области 1440—1460 $см^{-1}$ не приводятся, так как они не имеют аналитического значения.
**) Интенсивности выражены в визуальной десятибалльной шкале.
***) Интенсивности выражены в шкале циклогексана.

до 15°, выделен 1 *мл* легкого конденсата, уловленного в приемнике при —80° и перешедшего при нагревании в 250 *мл* газа состава 71,2% изобутилена, 24,6% пропилена и н. бутиленов и 4,2% этилена. Освобожденный таким образом от газов катализат в количестве 125 *мл* разгонялся на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок при давлении 749 *мм*. В табл. 5 приведены константы отобранных фракций. Фракции VIa и VIб перегонялись из колбочки Фаворского.

Как видно из табл. 5, фракции I, II, III и IV представляют собой смеси исходного 3-метилбутена-1 с бо́льшим или меньшим содержанием (от ~15 до 50%) продукта его гидрирования — 2-метилбутана. Последний, как уже указывалось, попадает в нижекипящие фракции вследствие образования азеотропной смеси. В этих фракциях содержится (считая на весь катализат) 61% 3-метилбутена-1 и 18% 2-метилбутана, причем во фракциях последовательно понижается содержание 3-метилбутена-1 и повышается содержание 2-метилбутана. Во фракции V содержание непредельных углеводородов резко повышено (84%). Эти непредельные углеводороды уже представляют собой не исходный 3-метилбутен-1, а преимущественно продукты его изомеризации, образовавшиеся путем смещения двойной связи: 2-метилбутен-2 и 2-метилбутен-1. Фракция V (табл. 5) близка по своим свойствам и составу к фракции II (табл. 2) с той лишь разницей, что последняя содержит 2-метилбутана несколько меньше.

Был исследован спектр комбинационного рассеяния смеси, содержавшей фракцию V (табл. 5) и фракцию II (табл. 2), в отношении 3 : 4 по объему. Результаты качественного анализа представлены в табл. 6. Из количественных измерений спектров найдено 55% 2-метилбутена-2, 15% 2-метилбутена-1, 25% 3-метилбутена-1 и 5% 2-метилбутана. Эти данные показывают, что на поверхности контакта происходит реакция:

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2 \rightleftarrows H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_3 \rightleftarrows H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_3$$

Таблица 5

Фракция	Пределы кипения в °C	Содержание в объемн. % от исходного катализата	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число	Количество непредельных углеводородов в %
I	18,8—19,2	28,8	1,3654 (15°)	0,6278 (15°)	191,9	84,0
II	19,2—22,0	29,6	1,3645	0,6246	186,4	81,6
III	22,0—23,0	13,6	1,3675	0,6243	160,5	70,2
IV *)	24,5—29,0	7,2	1,3664	0,6234	110,4	48,2
V	29,0—40,0	4,8	1,3802	0,6521	141,6	84,0
VIa	40,0—115,0	7,2	1,4028	0,6949	81,2	
VIб	115,0—310,0	3,2				
Остаток	—	0,4	—	—	—	
Потери	—	5,2	—	—	—	
Исходный катализат		100,0	1,3723	0,6349	163,5	

*) При 23,0—24,5° перегналось < 0,5% катализата.

Таблица 6

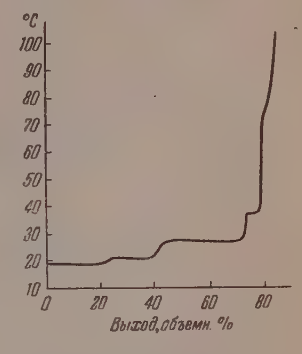
Смесь фракций II и V	2-Метил-бутен-1	3-Метил-бутен-1	2-Метил-бутен-1	Смесь фракций II и V	2-Метил-бутен-1	3-Метил-бутен-1	2-Метил-бутен-2
	259 (10) *	258 (0) **		954 (1, ш)		958 (3)	
390 (0)		323 (3, ш)		969 (1)			
349 (0)		352 (2, ш)		992 (0)		946 (2)	
387 (3, ш)		382 (1, ш)	388 (2, ш) **	1007 (1)	1011 (15)		
	398 (18)			1027 (1, ш)	1025 (12)	1032 (2)	
	430 (15)			1050 (1, ш)			
445 (3, ш)			445 (2)		1084 (22)		
464 (0)				1100 (2, ш)		1103(4,ш)	
				1146 (2, ш)		1138 (1)	
487 (0)	490 (8)	494 (0)		1165 (1)			
508 (1)		507 (5, р)		1200 (1, ш)		1195(2,ш)	
528 (5, р)	530 (9)	528 (1)	529 (5)	1207 (2)			
538 (0)		539 (1)		1242 (1)	1247 (6)		
600 (0, ш)				1260 (1)			
667 (0, ш)		666 (1, ш)		1287 (4)	1289 (8)	1289(7 ,р)	
710 (2, ш)			712 (1)	1306 (2)		1305(4,ш)	
768 (8, р)	772 (70)		769 (8)	1320 (1)			
799 (4)		800 (7, р)	804 (2)	1339 (5, ш)		1335 (1)	1338 (6)
854 (0)				1385 (7)	1377 (18)	1381 (2)	1385 (6)
891 (0)	888 (12)				1388 (23)		
910 (1)				1416 (2, ш)	1414 (41)	1418 (5)	
927 (1)		921 (5, ш)		1643 (5,р)		1643 (10)	
	936 (7)			1652 (4)	1654 (90)		
				1679 (9, р)			1678(10ш)

*) Интенсивности выражены в шкале циклогексана.
**) Интенсивности выражены в визуальной десятибалльной шкале.

Фракции VIa и VIб, кипящие выше углеводородов C_5, вместе с остатком составляют 10,8% катализата и могут быть рассмотрены как продукты, образовавшиеся с участием окиси углерода и водорода. Таким образом, катализат опыта 304 содержит 61,2% непрореагировавшего 3-метилбутена-1, 18,6% 2-метилбутана, 4% 2-метилбутена-2 и 2-метилбутена-1 (в отношении ~ 3,5 : 1) и 11% продуктов, образовавшихся с участием CO и H_2 и кипящих выше углеводородов C_5.

Опыт 305. Над контактом 76 пропускался 3-метилбутен-1 в течение 10,7 час. совместно со смесью CO : H_2 (10,6 : 89,4). Исходная паро-

газовая смесь состояла из 59,5% C_5H_{10}, 4,4% CO и 36,1% H_2. Состав конечного газа: 0,2% CO_2, 2,7% C_nH_{n2}, 9,4% CO_2, 63,5% H_2 и 24,0% C_nH_{2n+2}. Исходный H_2 прореагировал на 72,1%, CO — на 68,4%. Из 128 *мл* исходного 3-метилбутена-1 получено 117,5 *мл* катализата, из которого при нагревании до 15° выделено 5 *мл* легкого конденсата, уловленного в приемнике при —80° и перешедшего при нагревании в 1,25 *л* газа состава: 47,0% изобутилена, 9,8% пропилена и н. бутиленов, 28% этилена и 15% C_nH_{2n+2}. Катализат в количестве 78 *мл* разогнан на колонке (30 теоретических тарелок) при 749 *мм* (фиг. 2).



Фиг. 2

Как видно из фиг. 2, при 19—21° перегнано 38,7% катализата, при 21—28° — 31,8%, при 28—38° — 0,3%, при 38° — 5,3% и при 38—56° — 0,0%. Остаток, кипевший в пределах 56—300°, составлял 11,9% катализата (по объему).

Таким образом, в опытах 304 и 305 остаток, кипевший выше углеводородов C_5, составляет 11—12%, причем его выход не зависит от объемной скорости смеси CO и H_2 в исследованном интервале. Он представляет собой продукт гидроконденсации исходного олефина с CO и гидрополимеризации. Отметим, что при вступлении всей прореагировавшей CO в процесс Орлова—Фишера—Тропша вышекипящих углеводородов образовалось бы в $\sim$ 10 раз меньше. В опыте 305, как и в опыте 304, $\sim$ 5% катализата составляли продукты изомеризации 3-метилбутена-1 (2-метилбутен-2 и 2-метилбутен-1). Полученные результаты показывают, что 3-метилбутен-1 вступает в реакцию гидроконденсации и гидрополимеризации под действием CO менее активно, чем α-олефины C_2—C_6, но приближается по реакционноспособности к пентену-2 [1] и превосходит триметилэтилен [5].

Спектры сняты и исследованы в лаборатории Комиссии по спектроскопии АН СССР В. Т. Алексаняном и Х. Е. Стериным, за что авторы выражают им свою благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Проведены опыты по гидрополимеризации 3-метилбутена-1 и его гидроконденсации с окисью углерода.

2. В обычных условиях 3-метилбутен-1 в реакции гидрополимеризации и гидроконденсации вступает на 10—11%. Наряду с этим он гидрируется в 2-метилбутан на 20%, а также изомеризуется на 4% в 2-метилбутен-2 и отчасти в 2-метилбутен-1.

3. 3-Метилбутен-1 в смеси с водородом в отношении 0,84 : 1 гидрируется на 58%, изомеризуется на 3% в указанные выше изомеры и превращается в углеводороды C_6 и выше на $\sim$ 5%.

4. В отсутствие H_2 и CO в парах исходного олефина 3-метилбутен-1 претерпевает изомеризацию (смещение двойной связи) на 12%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и М. Б. Ордян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, 243.
2. R. H. Ewell, P. E. Hardy, J. Amer. Chem. Soc. 63, 3460 (1941).
3. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел изд. 2, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.
4. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, перев. с английского Н. К. Кочеткова, ИЛ, М., 1951, стр. 100.
5. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и А. П. Мещеряков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 149.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

К. В. ПУЗИЦКИЙ, Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА и Я. Т. ЭЙДУС

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 21. ОТНОШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ К РЕАКЦИИ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Реакция каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами была до сих пор проведена с моноолефинами ациклического [1] и алициклического [2, 3] рядов. В настоящей работе сделана попытка распространить эту реакцию на диолефины с сопряженными двойными связями. В качестве представителей этих соединений были взяты бутадиен-1,3 и циклопентадиен-1,3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и порядок проведения опытов оставались такими же, как в ранее проводившихся исследованиях [1, 2]. В работе применялись технический бутадиен и циклопентадиен с т. кип. 41,5—41,75° (760 *мм*); d_4^{20} 0,7985 и n_D^{20} 1,4461, получавшийся деполимеризацией дициклопентадиена [4]. Опыты проводились при атмосферном давлении и 190°. Активность контактов проверялась на реакцию гидрополимеризации этилена под действием малых количеств CO и была высока: выход гидрополимеризата составлял 500—600 *мл/м*^{3}, считая на активный газ $(CO+H_2+C_2H_4)$.

Опыты с бутадиеном-1,3. Результаты опытов гидроконденсации окиси углерода с бутадиеном, полученные при работе с одним контактом (контакт 88), приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, бутадиен весьма слабо вступает в реакцию гидроконденсации с CO. За первые 5 час. (опыт 323) общий выход жидкого углеводородного конденсата при объемной скорости 103 час.$^{-1}$ составлял 83,2 *мл/м*^{3}, считая на смесь $CO+H_2+C_4H_6$, или 8,5 *мл/л. час*. Этот выход гидроконденсата в 5—6 раз меньше, чем в опытах с простейшими моноолефинами [1]. Участие бутадиена в реакции не подлежит сомнению, так как из данных табл. 2 следует, что выход углеводородов, которые могли образоваться из CO и H_2 обычным синтезом по Орлову—Фишеру — Тропшу, составлял бы лишь 25 *мл/м*^{3}, считая на весь исходный газ.

Выход гидроконденсата после первых 5 час. работы катализатора резко падал, примерно до 20 *мл/м*^{3}, или 2 *мл/л·час* (опыты 323 и 325). Это указывает на отравляющее действие продуктов реакции на контакт в отношении реакции гидроконденсации; отравление контакта, однако, не распространялось на реакцию гидрирования, которая интенсивно протекала в течение всего опыта. Это видно из того, что при резком замедлении реакции гидроконденсации контракция газа оставалась почти постоянной и имела большое значение (50—58%). Из табл. 2 видно, что предельных углеводородов в газовой фазе получалось очень мало и на их образование из бутадиена тратилось только 10—15% H_2, вошедшего в реакцию. Основная масса водорода, прореагировавшего на 70—90%, шла на гидрирование бутадиена

Таблица 1

Номер опыта	Контакт	Длительность опыта в часах	Объемная скорость в час$^{-1}$	Состав исходного газа в объемн.% *)			Контракция в %	Выход гидроконденсата в мл/м^3			Выход гидроконденсата в мл/л·час	Состав отходящего газа в объемн.%			
				C_4H_6	CO	H_2		легкого	тяжелого	всего		H_2	CO	предельных углеводородов	непредельных углеводородов
323	88	5	193	46,4	7,8	45,8	58,3	16,6	66,6	83,2	8,5	8,2	1,8	10,9	79,1
324	88	5	97	56,7	3,6	38,9	58,8	0,0	17,6	17,6	1,7	4,4	3,5	1,5	90,6
325	88	5	108	52,2	4,7	43,2	47,4	0,0	21,0	21,0	2,3	—	—	—	—

* Сумма количеств C_4H_6 (с небольшой примесью $C_n H_{2n}$), CO и H_2 принимается за 100. В исходном газе содержалось ~2 — 3% примесей (N_2, O_2, $C_n H_{2n+2}$).

Таблица 4

Номер опыта	Контакт	Длительность опыта в часах	Пропущено C_5H_6 в мл	Объем исходного газа в л (НТД)	Состав исходного газа в объемн.%		Состав исходной паро-газовой фазы в мол.%			Объемная скорость в час$^{-1}$			Контракция газа в %	Выход гидроконденсата в % от исходного C_5H_6
					H_2	CO	C_5H_6	H_2	CO	C_5H_6	исходного газа	паро-газов. фазы		
334	90	11	90	50,2	95,7	4,3	32,7	65,5	2,8	0,33	182	271	38,7	94,4
335	90	5	33	27,1	96,8	3,2	24,3	73,2	2,5	0,26	217	290	17,4	89,4
336	91	12	80	43,2	94,6	5,4	33,4	62,9	3,7	0,27	144	216	35,8	87,5
337	91	5	55	20,2	87,1	12,9	42,4	50,2	7,4	0,44	162	281	14,4	87,3
338	92	17	139	63,4	89,6	10,4	37,3	56,2	6,5	0,33	149	238	35,3	88,3

Таблица 2

Номер опыта	Взято в реакцию в *л*			Получено в *л*				Вошло в реакцию в *л*	
						углеводородов			
	C_4H_8	H_2	CO	H_2	CO	предельных	непредельных	H_2	CO
323	8,35	8,24	1,40	0,61	0,13	0,82	5,93	7,63	1,27
324	9,60	6,61	0,61	0,31	0,24	0,10	6,34	6,30	0,36

Таблица 3

Номер опыта	Содержание в исходном газе в %		Выход гидроконденсата в *мл/м*³			Выход гидроконденсата в *мл/л·час*
	C_3H_6	C_4H_6	легкого	тяжелого	всего	
326	49,9	0,0	171,5	171,5	343,0	27,4
327	25,7	25,3	251,4	188,6	440,0	38,9
328	25,7	25,3	215,5	179,5	395,0	31,4
329	51,0	0,0	206,0	150,0	356,0	32,6
330	51,0	0,0	164,5	164,5	329,0	29,3
331	40,8	10,2	154,9	160,8	315,7	25,8
332	0,0	51,0	28,2	56,5	84,7	6,8
333	51,0	0,0	60,4	54,0	114,4	9,7

в бутилен. Взятого в реакцию водорода в опытах 323—325 (табл. 1 и 2) нехватало, чтобы прогидрировать до бутилена весь исходный бутадиен, который мог оставаться в некотором количестве в реакционной смеси. Таким образом, даже в первые 5 час. работы катализатора при наличии значительных количеств бутилена, но в присутствие бутадиена, реакция гидроконденсации не шла в такой степени, как это наблюдалось в опытах с бутеном-1 или даже с менее активным в этой реакции бутеном-2 [1].

В связи с полученными результатами было интересно выяснить, как влияет добавка различных количеств бутадиена к простейшему олефину на протекание реакции гидроконденсации последнего с окисью углерода. Для этой цели применялись смеси пропилена, бутадиена, водорода и окиси углерода. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Во всех опытах табл. 3, проведенных на контакте 89, в исходном газе, обменная скорость которого была ~ 100 час.$^{-1}$, содержалось 43% H_2 и 6% CO; количество пропилена и бутадиена менялось от 0,0 до 51,0%. Длительность каждого опыта была 5 час. Из табл. 3 видно, что не только при смесях с небольшими добавками бутадиена (10%, опыт 331), но и при эквимолекулярных смесях бутадиена и пропилена (25 : 25, опыты 327 и 328) выход гидроконденсата не уступал выходу, полученному с пропиленом в отсутствие бутадиена (опыты 326, 329, 330), и активность контакта падала во времени только в незначительной степени. При переходе к смеси бутадиен — водород — окись углерода (опыт 332) выход гидроконденсата резко упал с 315,7 до 84,7 *мл/м*³, или с 25,8 до 6,8 *мл/л·час*, т. е. до того же уровня, который отмечен в опыте 323, табл. 1.

Ранее [5] было показано, что при разбавлении олефина инертным газом, например азотом, происходит падение выхода гидроконденсата, пропорциональное разбавлению. Однако этого не наблюдалось в опытах со смесями $C_3H_6 — C_4H_6 — CO — H_2$ (табл. 3) и, следовательно, бутадиен не играл здесь роли инертного разбавителя.

Из всех полученных результатов можно сделать вывод, что бутадиен участвует в реакции гидроконденсации с CO, предварительно гидрируясь в бутилен. Интересно, что отравление катализатора в опытах с бутадиеном имеет обратимый характер: каталитическая активность медленно возрастала при переходе к опытам со смесью олефин — водород — окись углерода.

Опыты с циклопентадиеном-1,3. Исходный циклопентадиен поступал в реакционную трубку из автоматической бюретки и пропускался над катализатором в токе смеси водорода и окиси углерода. Было проведено пять опытов на трех разных порциях катализатора (контакты 90—92). Полученные результаты приведены в табл. 4.

Объемная скорость всей исходной паро-газовой смеси была 216—290 час.$^{-1}$, а ее состав в молярных процентах: 24,3—42,4 C_5H_6, 50,2—73,2 H_2 и 2,5—7,4 CO. Всего было пропущено в течение 50 час. 397 *мл* циклопентадиена, 204,1 *л* (НТД) газа, из них 189,5 *л* H_2 и 14,6 *л* CO. Получено 355,5 *мл* гидроконденсата, что составляло в среднем выход в 89,6%. Отходящий газ состоял на 90—95% из водорода. Окись углерода и водород прореагировали на 20—35%. Из величины контракции исходного газа, которая была равна в опытах 334, 336 и 338 35,3—38,7%, а в опытах 335 и 337 14,4—17,4%, видно, что активность катализатора после 10—15 час. работы уменьшается почти в два раза.

Гидроконденсат, полученный в опыте 338, был в количестве 106 *мл* разогнан на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Полученные фракции, их выход и физические константы приведены в табл. 5.

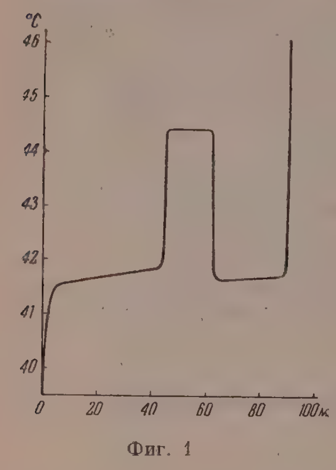
Таблица 5

Фракция	Пределы кипения в °C	Выход в объемн. % от исходного гидроконденсата	d_4^{20}	n_D^{20}
I	39,5—41,5	3,6	0,7894	1,4365
II	41,5—41,8	35,1	0,7881	1,4345
III	41,8—44,4	18,2	0,7742	1,4240
IV	41,6—42,5	25,0	0,7998	1,4430
V	42,5—50,0	1,8	0,8014	1,4435
VI	50,0—60,0	2,3	0,8047	1,4500
VII	60—80	2,8	0,8071	1,4535
VIII	80—135	1,5	0,8034	1,4490
IX	135—155	0,4	—	1,4600
Остаток	Смола	4,5	—	—

Из табл. 5 видно, что фракция I, кипящая несколько ниже циклопентадиена, составляет 3,6% гидроконденсата. За фракцией II, представлявшей собой циклопентадиен (с примесью циклопентена), перегонялся циклопентен (с примесью циклопентадиена) фракции III [литературные данные для циклопентена [6]: т. кип. 44,24° (760 *мм*); d_4^{20} 0,77199; n_D^{20} 1,42246], а затем снова циклопентадиен (фракция IV). Циклопентадиен фракции IV образовался в самом процессе разгонки путем деполимеризации дициклопентадиена, находившегося в гидроконденсате (см. ниже).

На фиг. 1 приведена отдельно кривая разгонки (760 *мм*) части гидроконденсата, кипевшей в пределах 39,5—50° (т. е. от начала кипения до температуры кипения, соответствующей циклопентадиену, циклопентену и циклопентану) и составлявшей 83,7 объемн. %, а на фиг. 2 приведена кривая разгонки части гидроконденсата в пределах 50—155° (в другом масштабе), составлявшей 7% гидроконденсата. Смолистый остаток составлял 4,5%. Результаты разгонки показывают, что исходный циклопентадиен на ~ 16% прогидрировался в циклопентен и на ~ 22% превратился в дициклопентадиен, который при разгонке деполимеризовался и вернулся обратно в виде мономера. Всего получено обратно ~ 54% циклопентадиена, считая на исходный. Выделенные из гидроконденсата фракции, кипящие в пределах 50—155° (фр. VI—IX, табл. 5), и их физические константы указывают на протекание процесса гидроконденсации исходного циклопентадиена окисью углерода.

Гидроконденсаты, полученные во всех опытах, были соединены вместе, и смесь прогидрирована в стальном автоклаве над скелетным никелем при комнатной температуре и начальном давлении водорода 70 *атм* [3]. Гидрогенизат был разогнан в количестве 125 *мл* на вышеупомянутой колонке. Полученные фракции, их выход и физические константы приведены в табл. 6; кривая разгонки части гидрогенизата [т. кип. до 115° (760 *мм*)] дана на фиг. 3. Начало кипения гидрогенизата 46,5°.

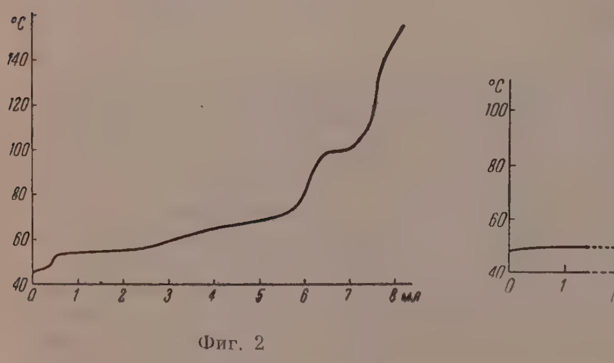


Фиг. 1

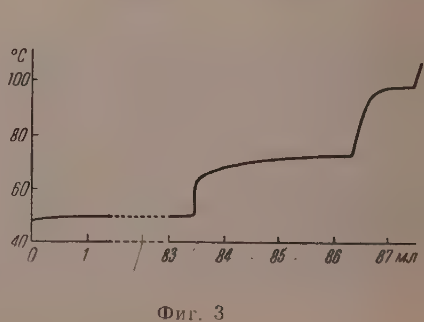
Фракция II, представлявшая собой циклопентан [литературные данные [7]: т. кип. 49,26° (760 *мм*), d_4^{20} 0,7454; n_D^{20} 1,4065] и соответствующая нижнему плато на фиг. 3, составляла 65,8% гидрогенизата; вышекипящие фракции (фракции III — VIII) — 5,3%. Обращает на себя внимание остаток, кипящий выше 145° и составляющий ~24% гидрогенизата.

Как видно на фиг. 3, на кривой разгонки гидрогенизата помимо нижнего плато имеются еще два с т. кип. 70—72,5 и 97,0—98,5°, соответствующие фракциям IV и V. Первому из них отвечает лишь один углеводород — метилциклопентан [литературные данные [7]: т. кип. 71,81° (760 *мм*); d_4^{20} 0,7486; n_D^{20} 1,4098], второму — смесь 1,2- и 1,3-диметилциклопентанов, кипящих в пределах 90,8—99,5° и имеющих n_D^{20}, колеблющийся в интервале 1,4089—1,4222 и d_4^{20} — в интервале 0,7448—0,7726, а отчасти и этилциклопентана, имеющего т. кип. 103,47°, d_4^{20} 0,7665 и n_D^{20} 1,4198 [7]. Фракция VI отвечает триметилциклопентанам.

Полученные данные показывают, что в основном идет процесс метилирования пятичленного цикла с образованием моно-,ди- и триметилпроизводных.



Фиг. 2



Фиг. 3

О том, что в процессе алкилирования участвует сам циклопентадиен, а не только получающийся из него гидрированием циклопентен [3], можно судить по образованию ди- и триметилзамещенных, так как циклопентен дает моноалкилзамещенные [3]. Этот вопрос о непосредственной гидроконденсации циклопентадиена с CO требует, однако, более детального исследования.

Из остатка от перегонки, выход которого составляет 24 объемн. %, перекристаллизацией из 210 *мл* этилового спирта получено 5,8 *г* кристаллического вещества с характерным камфарным запахом, имевшего т. пл.

Таблица 6

Фракция	Пределы кипения в °С	Выход в объемн. % от исходного гидроконденсата	d_4^{20}	n_D^{20}
I	46,5—49,0	0,8	0,7434	1,4041
II	49,0—49,3	65,8	0,7445	1,4060
III	49,3—69,0	1,0	0,7463	1,4072
IV	69,0—72,5	1,4	0,7478	1,4089
V	95,0—98,5 *	0,9	0,7581	1,4142
VI	108—112,0**	0,9	0,7623	1,4177
VII	112—135	0,7	0,7705	1,4243
VIII	135—145	0,4	—	—
Остаток	—	24,0	—	—

* Фракция с т. кип. 72,5—95,0° составляла меньше 0,3%.
** Фракция с т. кип. 98,5—108,0° составляла меньше 0,2%.

7° и представлявшего собой трициклодекан — продукт гидрирования ициклопентадиена [8], содержавшегося в гидроконденсате:

ВЫВОДЫ

1. Бутадиен-1,3 весьма слабо вступает в реакцию каталитической идроконденсации с окисью углерода, причем катализатор быстро обратио дезактивируется в отношении этой реакции, оставаясь активным в еакции гидрирования бутадиена.

2. В смеси с пропиленом бутадиен-1,3 активно участвует в реакции идроконденсации с окисью углерода при наличии водорода в количестве, остаточном для перевода всего бутадиена в бутилен.

3. При гидроконденсации окиси углерода с циклопентадиеном обрауются в небольшом количестве (4 –5%) его моно-, ди- и триметилпроизодные, причем, очевидно, метилируется как сам циклопентадиен, так и родукт его гидрирования — циклопентен, выход которого составляет 6%. Одновременно циклопентадиен на 20% димеризуется в дициклопенадиен.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, Докл. АН СССР 54, 35 (1946); Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и др., Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1949, 110, 326; 1950, 98, 377, 647; 1951, 722; Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 467, 475, 723, 869.
. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 704.
. Я. Т. Эйдус и М. Б. Ордян, Докл. АН СССР 116, 101 (1957).
. Б. А. Казанский и Е. М. Терентьев, Сб. «Синтезы органических соединений» под редакцией А. Н. Несмеянова и П. А. Боброва, Изд. АН СССР, М.— Л., 1950, стр. 158—159.
. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и И. В. Гусева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 840.
. A. F. Forziati, D. L. Camin, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards 45, 406 (1950).
. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.
. Н. Д. Зелинский и Р. Я. Левина. Собрание трудов Н. Д. Зелинского, т. 2, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 213.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

Т. Д. КОЗАРЕНКО, Н. Б. НОСКОВА и К. Т. ПОРОШИН

О ХЛОРГИДРАТНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОМЕРА В РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ

Синтез поли-α-аминокислот методом реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот или их полимеров занимает видное место среди других способов получения полипептидов [1—3] и нередко является важным методом в синтезе соединений, которые можно рассматривать как фрагменты белковой молекулы. Изучение закономерностей реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот показало [4, 5], что на первых этапах этого процесса (степень завершенности достигает 80—90%) рост линейных цепей определяется главным образом расходом мономерных молекул, последовательно присоединяющихся к уже образованным линейным цепям. Сравнение скорости взаимодействия молекул мономера с молекулами полимера (реакция типа А) со скоростью взаимодействия молекул полимера с подобными же себе молекулами (реакции типа Б) приводит к выводу, что реакции типа А протекают в несколько раз быстрее, чем реакции типа Б. Это указывает на принципиальное различие этих двух процессов. Отсюда следует предположить, что расход мономера в реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот (на первых ее этапах) может являться одним из критериев завершенности процесса и служить дополнительным способом изучения кинетики и химизма данной реакции, а также выяснения механизма образования пептидной связи в присутствии двуокиси углерода как простейшего случая моделирования биосинтеза.

Расход мономера можно определить по разности между исходным количеством мономера и той его частью, которая не вступила в реакцию. Неизрасходованный в реакции мономер легко выделяется экстракцией серным эфиром, так как полимеры и дикетопиперазины в эфире нерастворимы. Однако определение количества мономера в эфирном экстракте натолкнулось на ряд непредвиденных препятствий. Важнейшим из них является невозможность отгонки серного эфира от мономера без существенных потерь (10—25%) последнего, что обусловлено летучестью эфиров α-аминокислот. Определение же концентрации мономера в эфирном экстракте калориметрически [6] путем превращения эфира аминокислоты в гидроксамовую кислоту, которая дает окрашенные комплексы с солями трехвалентного железа, кроме известной громоздкости способа сопряжено со значительными колебаниями результатов (до 6%), обусловленными малой устойчивостью комплексов железа с гидроксамовой кислотой в условиях опыта. Невозможно также определить концентрацию мономера по аминному азоту (методом Ван-Слайка). Более удобным оказался разработанный и применяемый нами способ фиксирования мономера в эфирных вытяжках в виде его хлористоводородной соли, легко и количественно образующейся при пропускании струи сухого газообразного хлористого водорода над поверхностью эфирного раствора мономера. При этом хлоргидрат эфира α-аминокислоты выпадает из раствора в виде белого кристаллического порошка или масла в зависимости от природы аминокислоты. Удобство этого способа заключается не только в том, что осадки хлоргидрата мономера количественно отделяются от эфира (в вакууме, при умерен-

ном нагревании), но также и в том, что эти осадки при нагревании (до 100°), необходимом для более полного их высушивания, не претерпевают изменений, могущих вести к дальнейшей поликонденсации.

Наши опыты показали, что этот метод, названный нами для краткости «хлоргидратным», с успехом может быть применен для эфиров глицина, *D*, *L*-аланина, *D*, *L*-валина, *L*-пролина и *D*, *L*-фенилаланина. Потери хлоргидрата эфира α-аминокислоты не превышают 1 — 1,5% от количества мономера, содержащегося в эфирном экстракте. Есть основания ожидать, что этот метод может быть с успехом применен к эфирам других α-аминокислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакционная масса, состоящая из непрореагировавшего мономера, дикетопиперазина, реакционного спирта и эфиров пептидов различной длины, обливается 20-кратным (по объему) количеством абсолютного серного эфира. Смесь энергично размешивается мешалкой при охлаждении ледяной водой в течение 5—6 мин. и после отстаивания твердой взвеси — фильтруется в колбочку с регулируемым вакуумом. Существенным для фильтрования оказалось применение весьма незначительного разряжения (730—740 *мм*), что достигается сконструированным для этой цели стеклянным прибором регулирования вакуума. Работа с более высокой степенью разрежения сопряжена с неконтролируемыми потерями мономера, улетающего вместе с серным эфиром даже при охлаждении. К твердому остатку полимера и дикетопиперазина еще несколько раз добавляется абсолютный эфир, и обработка смеси производится по вышеописанному способу.

Эфирные экстракты соединяются, причем к ним приливается петролейный эфир (четверть объема серного эфира) для более полного удаления частично перешедшего в эфирный раствор эфира дипептида, профильтровываются в колбочку известного веса. Затем над поверхностью раствора пропускается ток сухого хлористого водорода до прекращения выделения мути в последовательных пробах. Серный эфир, петролейный эфир и реакционный спирт, перешедший также в эфирный экстракт из реакционной массы, отгоняются в вакууме (15 —20 *мм*) вначале при температуре 20°, чтобы не было перебросов хлоргидрата мономера, а затем при 100°. Колбочка с оставшимся в ней хлоргидратом мономера взвешивается, и по привесу судят о количестве не вступившего в реакцию поликонденсации мономера.

Этиловый эфир глицина. При пропускании газообразного хлористого водорода над поверхностью эфирного экстракта этилового эфира глицина раствор немедленно наполняется белым кристаллическим веществом, прочно оседающим на стенках реакционного сосуда. После удаления растворителя остается кристаллическая масса со свойствами хлористоводородной соли этилового эфира глицина; т. пл. 143°. По литературным данным [7]: т. пл. 144°.

Полнота экстракции мономера серным эфиром из реакционной смеси проверялась хроматографией на бумаге Ленинградской фабрики № 4 в системе бутанол—уксусная кислота—вода (1 : 2 : 3). Эфирный экстракт (смесь серного и петролейного эфира) не содержит других пятен, кроме пятна, соответствующего мономеру, что говорит о сравнительно четком делении компонентов реакционной смеси путем эфирной экстракции непрореагировавшего мономера из смеси полимеров и дикетопиперазинов.

Для установления величины потерь, могущих иметь место при экспериментальном выполнении описанных обработок эфирного экстракта, был проведен ряд опытов с заведомо известным количеством мономера. Полученные данные для этилового эфира глицина приведены в табл. 1.

Таблица 1

Взятое количество этилового эфира глицина в г	Количество хлоргидрата этилового эфира глицина в г	Определено этилового эфира глицина в %	Взятое количество этилового эфира глицина в г	Количество хлоргидрата этилового эфира глицина в г	Определено этилового эфира глицина в %
0,4832	0,6422	98,5	0,1387	0,1846	98,7
0,1180	0,1581	99,3	0,2056	0,2768	99,3

Потери (до 1,5%) могут быть снижены путем тщательности промывок при фильтровании эфирного раствора.

Этиловый эфир *D*, *L*-фенилаланина. При насыщении хлористым водородом эфирного раствора, содержащего этиловый эфир *D*, *L*-фенилаланина, как и в случае этилового эфира глицина, сразу выпадает кристаллический осадок хлористоводородной соли этилового эфира фенилаланина; т. пл. 126°. По литературным данным [8]: т. пл. 127°.

В табл. 2 даны результаты, полученные при проведении описанной выше методики определения мономера, для этилового эфира *D*, *L*-фенилаланина.

Таблица 2

Взятое количество этилового эфира фенилаланина в г	Количество хлоргидрата этилового эфира фенилаланина в г	Определено этилового эфира фенилаланина в %
0,3483	0,4121	99,6
0,2606	0,3100	100,3

Таблица 3

Взятое количество этилового эфира *D*, *L*-аланина в г	Количество хлоргидрата этилового эфира *D*, *L*-аланина в г	Определено этилового эфира аланина в %
0,3930	0,5099	98,9
0,3012	0,3893	98,5

Этиловый эфир *D*, *L*-аланина. Хлоргидрат этилового эфира *D*, *L*-аланина, образующийся при пропускании тока сухого хлористого водорода над эфирным раствором этилового эфира *D*,*L*-аланина, выпадает в виде масла, которое легко закристаллизовывается после удаления растворителя и отгонки в вакууме с бензолом следов влаги. Температура плавления до перекристаллизации 69—72°. По литературным данным [9]: т. пл. 69—72°; температура плавления после перекристаллизации 81—83°. По литературным данным [10]: т. пл. 86—87°.

В табл. 3 даны результаты, полученные при помощи описанной выше методики определения мономера для этилового эфира *D*, *L*-аланина.

Этиловый эфир *D*, *L*-валина. При сравнительно длительном пропускании тока сухого хлористого водорода (15—20 мин.) над эфирным раствором этилового эфира *D*, *L*-валина образуется белый кристаллический осадок, который при дальнейшем избыточном пропускании хлористого водорода может перейти в раствор. Однако это избыточное пропускание на ход определения количества этилового эфира *D*, *L*-валина не влияет; из эфирного раствора после удаления растворителя описанным выше способом была выделена кристаллическая хлористоводородная соль этилового эфира *D*, *L*-валина, т. пл. 101—104°. По литературным данным [11]: т. пл. 76°. Результаты, полученные с заведомо известным количеством этилового эфира *D*, *L*-валина в эфирном растворе, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Взятое количество этилового эфира *D*,*L*-валина в г	Количество хлоргидрата этилового эфира *D*, *L*-валина в г	Определено этилового эфира *D*, *L*-валина в %
0,0763	0,0945	99,0
0,1243	0,1563	100,3
0,3000	0,3702	98,8

На хроматограмме в системе бутанол — уксусная кислота — вода полученное вещество дало одно пятно. Полученный по методу Фишера [12]

хлоргидрат этилового эфира валина тоже плавился при 101—104°. Смешанная проба веществ депрессии точки плавления не дала. Многократная перекристаллизация из этилового спирта и из хлороформа не изменила точки плавления. Найдено: С 46,30; Н 8,82; N 7,84%. Вычислено: С 46,28, Н 8,82; N 7,72 %; мол. в. 181,5.

Этиловый эфир *L*-пролина. Хлоргидрат его в серном эфире быстро выделяется в виде масла, если над поверхностью раствора пропустить газообразный хлористый водород. После отгонки растворителя в вакууме остается густой сироп, который по анализу соответствует хлористоводородной соли этилового эфира *L*-пролина. Найдено: С 46,62; Н 7,67; N 7,62%; $C_7H_{14}O_2NCl$. Вычислено: С 46,8; Н 7,8; N 7,8 %.

ВЫВОДЫ

Предложен метод определения мономера в реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот. Точность метода составляет 1 — 1,5%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Fischer, Ber. 39, 2893 (1906).
2. E. J. Wilson, E. Pacsu, J. Organ. Chem. 7, 126 (1942).
3. H. Brockmann, H. Musso, Ber. 87, 581 (1954).
4. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1500.
5. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 642.
6. R. T. Hall, W. E. Schaffer, Organ. Analysis 2, 56 (1954).
7. Th. Curtius, F. Göbel, J. prakt. Chem. (2), 37, 160 (1888).
8. Th. Curtius, E. Müller, Ber. 37, 1266 (1904).
9. J. Schmidt, K. Th. Widmann, Ber. 42, 1894 (1909).
10. B. Johnson, A. Ticknor, J. Amer. Chem. Soc. 40, 642 (1918).
11. Th. Curtius, J. prakt. Chem. 125, 254 (1930).
12. E. Fischer, Ber. 34, 433 (1901).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

Ю. И. ХУРГИН, Т. Д. КОЗАРЕНКО и К. Т. ПОРОШИН

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 8. ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ КАРБАМАТА НА СКОРОСТЬ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА

Поликонденсация некоторых производных α-аминокислот (эфиров и амидов) избирательно инициируется протеолитическими ферментами [1]. Специфическими инициаторами поликонденсации эфиров глицина и аланина, действующими в очень мягких условиях, являются некоторые простые вещества кислого характера — двуокись углерода, хлористый водород, уксусная кислота и т. п. [2]. В обоих случаях конденсация производных α-аминокислот проходит через стадию образования промежуточного комплекса «инициатор-субстрат». Для изучаемой нами реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода роль промежуточных комплексов была приписана так называемым симметричным карбаматам [3]:

$$R'OOC \cdot CHR \cdot NH_3^{+-} \cdot OOC \cdot NH \cdot CHR \cdot COOR'.$$

Согласно предложенному ранее механизму инициирования поликонденсации эфиров α-аминокислот двуокисью углерода [3], первой стадией реакции является образование карбамата в присутствии избытка мономера (эфира α-аминокислоты):

$$2\,NH_2 \cdot CHR \cdot COOR' + CO_2 \rightleftarrows R'OOC \cdot CHR \cdot NH_3^{+-}OOC \cdot NH \cdot CHR \cdot COOR.$$

Образование карбамата происходит с очень большой скоростью по сравнению со всеми остальными процессами. При сравнительно невысоких температурах (не выше 55°) равновесие практически полностью сдвинуто вправо, поэтому при этих условиях вся добавляемая к эфиру аминокислоты двуокись углерода связывается в форме карбамата. Как эфиры α-аминокислот, так и их карбаматы, при обычных условиях, в отсутствие специфических инициирующих добавок являются устойчивыми соединениями [4]. Однако при поликонденсации эфир α-аминокислоты и его карбамат находятся в смеси, чем по предположению и обеспечивается наблюдаемый ход реакции.

Ранее было показано, что при сравнительно небольших величинах инициирующей добавки двуокиси углерода ($\xi_0 \leqslant 0{,}16$) скорость расхода мономера монотонно увеличивается с ростом величины добавки *и/м* *. Отсюда был сделан вывод о том, что при поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода действительным инициатором является не CO_2, а симметричный карбамат. Если предположение о роли карбамата правильно, то скорость поликонденсации и состав продуктов

* Относительная начальная молярная концентрация инициатора по отношению к мономеру *и/м* для случая инициирования двуокисью углерода была обозначена ранее через ξ_0.

реакции на разных стадиях не должны зависеть от того, как образована исходная смесь эфира аминокислоты с карбаматом, а именно — добавкой газообразной двуокиси углерода или соответствующего количества карбамата. Кроме того, следует ожидать, что для малых величин *и/м* скорость расхода мономера должна быть пропорциональна начальному количеству карбамата. При исследовании кинетики расхода мономера ранее было обнаружено, что для всех начальных концентраций инициатора реакция проходит по первому порядку. Следовательно, если считать, что образование карбамата при добавлении двуокиси углерода происходит мгновенно, то расход мономера $m(t) = \frac{M(t)}{M_0}$, где $M(t)$ — количество свободного мономера, а M_0—его количество, взятое для опыта, должно описываться уравнением

$$m(t) = (1-2\xi_0)\, e^{-k(\xi_0)t}.$$

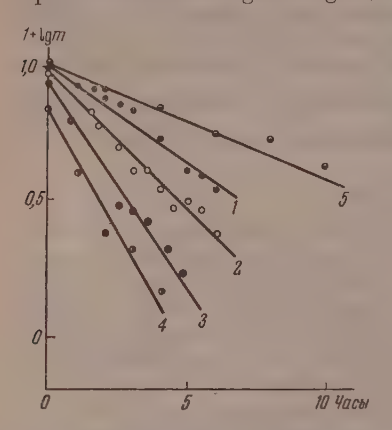
Настоящая работа была поставлена с целью проверки предположения об инициирующей роли симметричного карбамата при поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода. Для этой цели на примере поликонденсации этилового эфира глицина была изучена зависимость скорости расхода мономера от начальной концентрации инициатора *и/м*. Содержание свободного мономера в продуктах реакции измерялось при помощи усовершенствованной методики [5], благодаря чему были получены более точные значения констант по сравнению с полученными ранее [8]. Так же был изучен расход мономера при инициировании поликонденсации этилового эфира глицина непосредственно своим симметричным карбаматом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликонденсация этилового эфира глицина инициировалась двуокисью углерода и карбаматом. Дозировка двуокиси углерода проводилась по методике, описанной ранее [2]. Дозировка карбамата производилась следующим образом. Для получения карбамата в реакционную колбу перегонялось заданное количество мономера, точное количество которого измерялось весовым методом. К навеске добавлялся десятикратный избыток абсолютного эфира, и в раствор при — 40° медленно барботировалась сухая двуокись углерода до прекращения выпадания карбамата в виде вязкой массы. Полнота образования карбамата определялась после удаления эфира по привесу за счет связывания двуокиси углерода. В колбу, содержащую охлажденный до —40° карбамат, перегонялось заданное величиной *и/м* количество мономера, определяемое весовым методом. Отбор мономера при перегонке производился путем счета капель. Действительная величина *и/м* рассчитывалась по результатам взвешивания. Оказалось, что отбор этилового эфира глицина как мономера, так и для образования карбамата путем счета капель позволяет получать заданные величины *и/м* с точностью до ± 1%. В настоящем сообщении приведены данные опытов при начальной относительной молярной концентрации карбамата *и/м* 0,05, следовательно, для образования карбамата отбиралось в 10 раз меньшее количество этилового эфира глицина, чем его бралось как мономера. Как и ранее, все опыты ставились при 40±0,02°. Свободный мономер экстрагировался абсолютным эфиром, и его количество определялось весовым методом в форме хлоргидрата [5]. Остаток после эфирной экстракции, содержащий эфиры пептидов разной длины и дикетопиперазин, т. е. твердая фаза, взвешивался и, кроме того, в нем определялось содержание свободного аминного азота по Ван-Слайку.

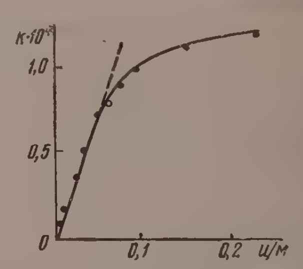
Экспериментальные данные о расходе мономера при инициировании двуокисью углерода для начальной концентрации инициатора ξ_0 0,01, 0,02, 0,04, 0,08 и 0,16 в полулогарифмическом масштабе приведены

на фиг. 1. Из этих данных видно, что расход мономера для всех величин $и/м$ является реакцией первого порядка. Кроме того, из фиг 1 видно, что при экстраполяции прямых пересечение с осью ординат происходит не в точке $\lg m = 0$ $(m = 1)$, как если бы с самого начала реакции расход мономера протекал по первому порядку, а при некотором значении $\lg m = \lg m^0$, причем $\lg m^0 < 0$, т. е. $m^0 < 1$. Одновременно следует отметить, что величина m^0 уменьшается с ростом ξ_0. Это является указанием на то, что в начале реакции происходит быстрое связывание некоторого количества мономера $(1 - m^0)$ и только потом начинается следующая стадия реакции, характеризуемая первым порядком расхода мономера. Следовательно, величина m^0 является «истинной» начальной концентрацией мономера для второй стадии реакции и расход мономера может быть описан следующим эмпирическим уравнением



Фиг. 1. Кинетика расхода мономера при поликонденсации этилового эфира глицина (m). Начальное содержание инициатора ξ_0:

1 — 0,02; 2 — 0,04; 3 — 0,08; 4 — 0,16 и 5 — 0,01; на оси ординат отложены значения $m^0 = 1 - 2\,\xi_0$



Фиг. 2. Зависимость константы скорости расхода мономера $к$ $сек^{-1} \cdot моль^{-1}$ от начального содержания инициатора $и/м$:

●— инициирование добавкой CO_2; ○—инициирование карбаматом

$$m(t) = m^0 \cdot e^{-kt},$$

где k и m^0 — являются параметрами, зависящими от начальной концентрации двуокиси углерода. Величины этих параметров, рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1 и 2. Как видно из данных табл. 1, величина $\frac{1 - m^0}{\xi_0}$, являющаяся стехиометрическим коэффициентом взаимодействия мономера с двуокисью углерода в первой стадии

Таблица 1

«Истинное» начальное относительное содержание мономера m^0

ξ_0	m^0	$\frac{1-m^0}{\xi_0}$
0,01	0,972	2,80
0,02	0,968	1,70
0,04	0,929	1,77
0,08	0,837	2,04
0,16	0,720	1,75

Таблица 2

Константы скорости расхода мономера в зависимости от начальной концентрации карбамата

$(и/м)\cdot 10^2$	$к\cdot 10^5$ $сек^{-1}$	$(и/м)\cdot 10^2$	$к\cdot 10^5$ $сек^{-1}$
0,5	0,88	5,00*	7,72
1,02	1,82	6,82	8,95
2,08	3,76	9,53	9,85
3,19	5,15	17,6	10,6
4,35	7,10	23,6	11,6

* Получено при инициировании карбаматом.

реакции, равна $2{,}0 \pm 0{,}2$. Следовательно, «истинная» начальная концентрация мономера $m^0 = 1-2\xi_0$, что находится в соответствии с предположением о связывании всей добавляемой двуокиси углерода в форме симметричного карбамата, так как величина стехиометрического коэффициента показывает на взаимодействие одной молекулы CO_2 с двумя молекулами мономера. При инициировании карбаматом, как и следовало ожидать, «истинное» начальное содержание мономера оказалось практически равным количеству мономера, взятого для опыта ($m^0 = 0{,}995$). Это можно считать доказательством того, что в первой стадии реакции поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии двуокиси углерода происходит образование симметричного карбамата.

Анализ данных по измерению скорости расхода мономера при инициировании карбаматом показывает, что эта реакция также проходит по первому порядку с константой скорости $k = 7{,}72 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$. Сравнение величин констант скорости расхода мономера при инициировании двуокисью углерода и карбаматом показывает также, что реакция подчиняется одинаковым кинетическим закономерностям. В табл. 2 приведены величины констант скорости расхода мономера для разных начальных концентраций двуокиси углерода ξ_0 0,01, 0,02, 0,04, 0,08, 0,16. В первом столбце табл. 2 приведены величины относительных начальных концентраций карбамата $и/м = \xi_0/(1-2\xi_0)$. Кроме того, в той же таблице приведены константы скорости расхода мономера, полученные на основании сравнительно небольшого числа опытов для ξ_0 0,005, 0,03, 0,06 и 0,13, рассчитанные, исходя из формулы (1) $\left(k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{m}{1-2\xi_0}\right)$. Из данных табл. 2 (фиг. 2) видно, что вплоть до значений $и/м$ 0,07 константа скорости расхода мономера пропорциональна начальному относительному количеству мономера и инициатора, т. е. $k = k_0(и/м)$, где $k_0 = 1{,}56 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$. *моль*$^{-1}$.

Приведенные данные показывают, что при инициировании поликонденсации этилового эфира глицина карбаматом и двуокисью углерода скорость расхода мономера одинакова. Это также находится в соответствии с предположением о том, что карбамат является промежуточным активным соединением, количество которого определяет скорость поликонденсации.

Скорость расхода мономера, согласно принятой теории поликонденсации, предполагающей независимость реакционной способности полимера от длины его цепи, должна расти пропорционально увеличению начальной концентрации инициатора $и/м$, вплоть до $и/м = 1$. Однако, как видно из данных, приведенных в табл. 2, начиная с $и/м > 0{,}07$, наблюдаются заметные отклонения от ожидаемой зависимости, которые увеличиваются с дальнейшим ростом начальной концентрации инициатора. Уменьшение константы скорости расхода мономера $k/(и/м)$ с ростом величины $и/м$ может быть связано с тем, что при поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии карбамата реакционная способность пептидов увеличивается с ростом длины цепи. С ростом начальной концентрации инициатора следует ожидать уменьшения средней степени полимеризации продуктов поликонденсации. Поэтому уменьшение величины $k/(и/м)$ с ростом концентрации инициатора должно указывать на повышение реакционной способности пептидов с ростом их длины. Вероятно, это является общим для поликонденсации и других производных α-аминокислот. Бамфорд и Баллард [7] нашли аналогичное явление при поликонденсации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот. Найденное увеличение скорости поликонденсации с ростом длины пептидов, которыми производилось инициирование этой реакции, авторы назвали «цепным эффектом», моделирующим действие ферментов. Следовательно, в обоих случаях поликонденсация производных α-аминокислот может рассматриваться как автокаталитический процесс.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика расхода этилового эфира глицина при его поликонденсации в присутствии двуокиси углерода.

2. Первой стадией поликонденсации является образование карбамата.

3. Скорость расхода мономера не зависит от способа создания первоначальной реакционной смеси — добавлением двуокиси углерода или непосредственно карбамата.

4. Высказано предположение об аутокаталитическом характере связывания этилового эфира глицина во время его поликонденсации в присутствии двуокиси углерода.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Fruton, Harvey lectures 51, 64 (1957).
2. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 663.
3. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 642.
4. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 640.
5. Т. Д. Козаренко, Н. Б. Носкова и К. Т. Порошин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1324.
6. Ю. И. Хургин, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 174.
7. D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, Proc. Royal Soc. A236, 384 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

Г. С. КОЛЕСНИКОВ

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

СООБЩЕНИЕ 16. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,4-ДИХЛОРСТИРОЛА

2,4-Дихлорстирол и его полимер были получены Марвелом с сотрудниками [1], Уоллинг и Волфстирн [2] и Котоном с сотрудниками [3], причем Марвел и Котон получили 2,4-дихлорстирол дегидратацией 2,4-дихлорфенилметилкарбинола в присутствии кислого сернокислого калия [1] или над окисью алюминия [3], а Уоллинг и Волфстирн синтезировали 2,4-дихлорстирол декарбоксилированием 2,4-дихлоркоричной кислоты [2].

Настоящая работа была проведена с целью определения влияния введения двух атомов хлора в ароматическое ядро стирола на температуру стеклования полимера и на скорость полимеризации при выбранных нами ранее [4] условиях — при 100° и в отсутствие инициаторов и катализаторов. Синтез 2,4-дихлорстирола был осуществлен по следующей схеме:

CH_3 (2,4-$(NH_2)_2$) $\longrightarrow$ CH_3 (2,4-Cl_2) $\longrightarrow$ CHO (2,4-Cl_2) $\longrightarrow$ $CH(OH)CH_3$ (2,4-Cl_2) $\longrightarrow$ $CH{=}CH_2$ (2,4-Cl_2)

Скорость полимеризации 2,4-дихлорстирола определялась по количеству образовавшегося полимера за определенный промежуток времени, для чего смесь полимера и мономера растворяли в бензоле в присутствии небольшого количества гидрохинона и этот раствор по каплям вносили при перемешивании в 10-кратный объем метилового спирта; выпавший полимер отфильтровывали и сушили до постоянного веса при 50°. Было найдено, что реакция полимеризации 2,4-дихлорстирола при 100° является реакцией первого порядка, и константа скорости полимеризации 2,4-дихлорстирола при 100° равна $2{,}28 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$. Полимер 2,4-дихлорстирола, полученный полимеризацией при 100° в отсутствие инициатора или катализатора, был переосажден, как указано выше, и для переосажденного полимера была определена температура стеклования экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс. Термомеханическая кривая была снята при диаметре пуансона 4 *мм* и нагрузке 100 *г*; термомеханическая кривая была снята Б. Л. Цетлиным, которому мы приносим искреннюю благодарность. Температура стеклования полимера 2,4-дихлорстирола оказалась равной 131°; таким образом, введение двух атомов хлора в положения 2 и 4 в ароматическое ядро стирола приводит к значительному повышению температуры стеклования полимера. Введение двух атомов хлора приводит также к значительному увеличению скорости полимеризации, что ранее было отмечено Котоном с сотрудниками [5].

Был определен молекулярный вес полимеров 2,4-дихлорстирола, полученных при различных температурах; определение проводили виско-

зиметрическим методом, и при вычислении молекулярного веса по уравнению Штаудингера K_m принимали равной $1{,}84 \cdot 10^{-4}$, т. е. такой же, как для полистирола. Как и следовало ожидать, молекулярный вес поли-2,4-дихлорстирола с повышением температуры полимеризации понижается; полученные результаты приведены в таблице.

Молекулярный вес поли-2,4-дихлорстирола

Температура полимеризации в °С	Молекулярный вес поли-2, 4-дихлористирола	
	найденный	вычисленный
100,0	36 600	36 600
132,0	25 300	27 100
151,5	23 100	22 800
183,0	19 500	17 600
211,0	14 200	14 200

Мы попытались установить количественную зависимость между температурой полимеризации и молекулярным весом полученного поли-2,4-дихлорстирола. Оказалось, что эта зависимость в интервале температур от 100 до 211° удовлетворительно описывается уравнением $M = \frac{A}{T^a}$, где M — молекулярный вес, A и a — коэффициенты; T — температура полимеризации в °С. В случае поли-2,4-дихлорстирола $A = 7{,}912 \cdot 10^{13}$, $a = 3{,}63$. В таблице приведены значения молекулярных весов, вычисленные по этой формуле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4-Дихлортолуол. 30 *г* хлорной меди растворяют в 500 *мл* соляной кислоты удельного веса 1,175, прибавляют 38 *г* медной стружки и кипятят с обратным холодильником до обесцвечивания раствора. Одновременно растворяют 133 *г* 2,4-диаминотолуола в смеси 135 *мл* концентрированной соляной кислоты и 135 *мл* воды. Оба раствора смешивают в большом стакане, и в горячую смесь (температура ~ 80°) приливают по каплям при перемешивании 1220 *мл* 10%-ного раствора азотистокислого натрия. Прибавление раствора азотистокислого натрия ведут таким образом, чтобы температура реакционной смеси была равна 55—60°. Перемешивание продолжают до тех пор, пока не прекратится выделение азота. Дают смеси отстояться, сливают верхний водный слой, а нижний органический слой подвергают перегонке с водяным паром. Дистиллат промывают разбавленным раствором едкого натра, сушат едким натром или едким кали и перегоняют. Получено 70—75 *г* 2,4-дихлортолуола с т. кип. 196—197°; выход 40—43% от теоретического.

2,4-Дихлорбензальдегид. К 61 *г* 2,4-дихлортолуола, нагретого до 180—195°, при перемешивании приливают по каплям 140 *г* брома. Продукт бромирования омыляют водой в присутствии мела, как это описано в случае синтеза 4-бромбензальдегида [6]. Выход 2,4-дихлорбензальдегида с т. пл. 70—71° 43—45 *г*, или 65—68% от теоретического.

2,4-Дихлорфенилметилкарбинол. Из 35,5 *г* йодистого метила и 6,1 *г* магния в 100 *мл* абсолютного эфира получают магнийорганическое соединение, к которому приливают по каплям при охлаждении и перемешивании раствор 44 *г* 2,4-дихлорбензальдегида в 150 *мл* абсолютного эфира. Реакционную смесь кипятят 15 мин., охлаждают и разлагают магнийорганическое соединение насыщенным раствором хлористого аммония (200 *мл*). Эфирный раствор отделяют, промывают раствором тиосульфата натрия, сушат безводным сернокислым натрием, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме. Получают 34—37 *г* 2,4-дихлорфенилметилкарбинола с т. кип. 112—115° (6—7 *мм*); выход 71—77% от теоретического.

2,4-Дихлорстирол. В колбу Кляйзена помещают 60 *г* 2-4-дихлорфенилметилкарбинола, 2,5 *г* плавленого кислого сернокислого калия и 1 *г* гидрохинона. Колбу эвакуируют до остаточного давления 85—90 *мм* и нагревают в бане со сплавом Вуда до 220—240°. Дистиллат сушат безводным сернокислым натрием в присутствии 0,1 *г* гидрохинона и перегоняют в

вакууме, применяя колонку высотой 20 *см* с насадкой из коротких отрезков стеклянной трубки. Выделяют 32 *г* 2,4-дихлорфенилметилкарбинола и 21 *г* 2,4-дихлорстирола с т. кип. 80—81° (6 *мм*); выход 83% от теорет., считая на прореагировавший 2,4-дихлорфенилметилкарбинол.

ВЫВОДЫ

Получен 2,4-дихлорстирол и его полимер, определены константа скорости полимеризации мономера при 100° и температура стеклования полимера.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
I.XI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, H. W. Johnston, J. H. Saunders, J. D. Young, J. Amer. Chem. Soc. 68, 681 (1946).
2. C. Walling, K. B. Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc. 69, 852 (1947).
3. М. М. Котон, И. Н. Самсонова и Ф. С. Флоринский, Ж. общ. химии 22, 489 (1952).
4. Г. С. Колесников и Г. М. Погосян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 335.
5. М. М. Котон, Е. П. Москвина и Ф. С. Флоринский, Ж. общ. химии 22, 789 (1952).
6. Сб. Синтезы органических препаратов, 2, ИЛ, М., 1949, стр. 105.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. С. КОЛЕСНИКОВ и ЦЗЭН ХАНЬ-МИН

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ГЕТЕРОЦЕПНЫМИ СЛОЖНЫМИ ПОЛИЭФИРАМИ

В последние годы внимание исследователей привлекают привитые («графт») сополимеры и блок-сополимеры, так как высокомолекулярные соединения этих типов по своим свойствам резко отличаются от обычных сополимеров. В привитых и блок-сополимерах обычно сочетаются свойства гомополимеров и подбором исходных веществ можно получать сополимеры с желаемым комплексом свойств.

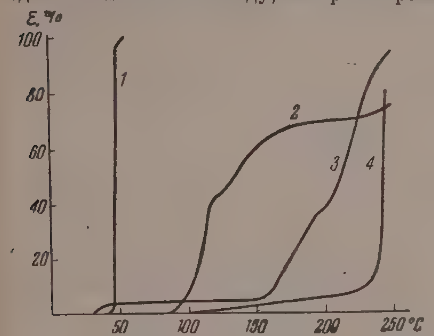
Привитые сополимеры могут быть получены различными путями — методами механохимии, радиационной химии и разнообразными химическими методами. Однако до сих пор для синтеза привитых сополимеров не была использована реакция переэтерификации, и мы попытались применить эту реакцию для синтеза привитых сополимеров. В качестве исходных веществ нами были взяты аморфный полиметилметакрилат и кристаллические сложные полиэфиры — полиэтиленазелаинат и полиэтиленсебацинат. Исходные вещества были получены обычными методами — полиметилметакрилат синтезировали полимеризацией метилметакрилата в блоке в присутствии перекиси бензоила, а сложные полиэфиры — взаимодействием этиленгликоля с соответствующей дикарбоновой кислотой [1]. Полиметилметакрилат был очищен переосаждением из раствора в хлорбензоле метиловым спиртом. Для исходных веществ были сняты термомеханические кривые (фиг. 1 и 2); рентгеноструктурным анализом было подтверждено кристаллическое строение сложных полиэфиров.

Для получения привитых сополимеров полиметилметакрилат и сложный полиэфир растворяли в хлорбензоле, прибавляли несколько капель концентрированной соляной кислоты и смесь нагревали в колбе с елочным дефлегматором при 125° в течение 25 час. в атмосфере азота. Охлажденную реакционную смесь в течение 3—4 час. по каплям вносили при энергичном перемешивании в 8—10-кратный объем метилового спирта, оставляли на ночь, на другой день отделяли выпавший осадок, промывали его метиловым спиртом и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Для полной очистки от непрореагировавшего сложного полиэфира продукт реакции растворяли при нагревании в большом объеме этилового спирта (~40 *мл* на 1 *г* сополимера), охлаждали, отфильтровывали выпавший сополимер и сушили его в вакууме при 50°. Убыль в весе в результате обработки этиловым спиртом была незначительна и составляла ~0,5%. Полная растворимость полученного продукта реакции в теплом этиловом спирте указывает на отсутствие в нем непрореагировавшего полиметилметакрилата. Выход привитого сополимера превышал количество взятого полиметилметакрилата; например, при применении равновесовых количеств полиметилметакрилата и полиазелаината выход продукта реакции составил 163% от веса исходного полиметилметакрилата.

Для полученных привитых сополимеров были сняты термомеханические кривые. На фиг. 1 показаны термомеханические кривые привитых сополимеров, полученных из полиметилметакрилата и полиэтиленазелаината; для сравнения приведены термомеханические кривые исходных веществ. Из фиг. 1 видно, что привитые сополимеры обладают более высокой температурой стеклования, чем полиметилметакрилат, причем интересно отметить, что увеличение весового соотношения «полиэтиленазелаинат : полиметилметакрилат» в исходной реакционной смеси с 1 : 2 до 1 : 1 приводит к изменению характера термомеханической кривой и повышению температуры стеклования привитого сополимера (полученной экстраполированием наклонного участка кривой на ось температур) с 160 до 240°. Термомеханическая кривая сополимера с меньшим содержанием остатков полиэтиленазелаината по своему характеру занимает промежуточное положение между термомеханическими кривыми полиметилметакрилата и полиэтиленазелаината. Термомеханическая кривая сополимера, содержащего больше остатков полиэтиленазелаината, имеет форму, характерную для кристаллических полимеров; кристаллическая структура этого сополимера была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

На фиг. 2 приведены термомеханические кривые привитого сополимера, полученного взаимодействием полиметилметакрилата и полиэтиленсебацината (весовое соотношение 2 : 1), и исходных полимеров. Из фиг. 2 видно, что привитый сополимер имеет температуру стеклования (~185°), превышающую температуру стеклования полиметилметакрилата; форма термомеханической кривой сополимера приближается к форме, характерной для кристаллических полимеров.

Полученные привитые сополимеры нерастворимы в 5%-ном водном растворе едкого кали ни на холоду, ни при нагревании в течение 2—3 час. при 80°.



Фиг. 1. Термомеханические кривые полиэтиленазелаината, полиметилметакрилата и привитых сополимеров:

1 — полиэтиленазелаинат (ПЭА); *2* — полиметилметакрилат (ПММА); *3* — привитый полимер (соотношение ПЭА : ПММА = 1 : 2); *4* — привитый сополимер (соотношение ПЭА : ПММА = 1 : 1)

Фиг. 2. Термомеханические кривые полиэтиленсебацината, полиметилметакрилата и привитого сополимера:

1 — полиэтиленсебацинат (ПЭС); *2* — полиметилметакрилат (ПММА); *3*—привитый сополимер (соотношение ПЭС : ПММА = 1 : 2)

Приведенные выше результаты показывают, что привитые сополимеры могут быть получены реакцией переэтерификации между карбоцепными полиэфирами (полиметилметакрилат) и гетероцепными сложными полиэфирами (полиэтиленазелаинат, полиэтиленсебацинат) в присутствии катализатора кислого характера (соляная кислота). Наблюдающееся повышение температуры стеклования у привитых сополимеров может быть, по нашему мнению, следствием образования упорядоченных участков, в которых заместители расположены через равные отрезки длины основной цепи и ориентированы таким образом, что образуется кристаллическая фаза. Одним из возможных путей образования кристаллической фазы является размещение всех заместителей по одну сторону плоскости, на которой расположена основная цепь полиметилметакрилата, т. е. расположение заместителей, характерное для изотактических полимеров, обладающих, как известно, высокой температурой стеклования.

Ввиду того, что для гетероцепных сложных полиэфиров характерным является стремление к образованию кристаллической фазы, то при высокой степени замещения можно было ожидать более высокой степени кристалличности, что и имело место (см. фиг. 1). В этом случае, по-видимому, гетероцепные полиэфирные заместители располагаются или по одну сторону плоскости основной цепи полимера или по обе стороны этой плоскости. В обоих случаях имеет место образование кристаллических участков, являющихся одновременно в первом случае псевдо-изотактическими, а во втором псевдо-синдиотактическими. Аналогичным строением, по нашему мнению, должны обладать и другие привитые сополимеры, полученные «прививкой» кристаллического полимера к аморфному или кристаллическому полимеру.

Термомеханические кривые и рентгенограммы сняты в лабораториях, руководимых Г. Л. Слонимским и А. И. Китайгородским, которым мы выражаем нашу искреннюю благодарность.

ВЫВОДЫ

Получены привитые сополимеры взаимодействием полиметилметакрилата с гетероцепными сложными полиэфирами, изучены их свойства и высказано предположение об их строении.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28.VIII.1958

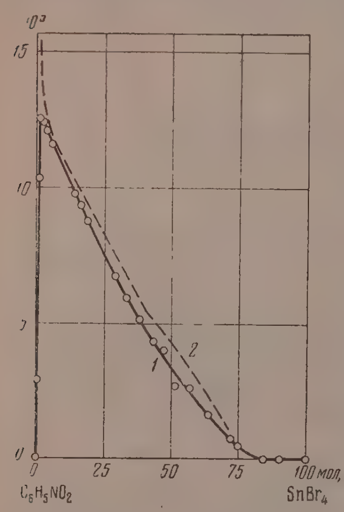
ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 1089.

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и Ю. М. КЕССЛЕР

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ ЧЕТЫРЕХБРОМИСТОЕ ОЛОВО — НИТРОБЕНЗОЛ

Система $SnBr_4$ —$C_6H_5NO_2$ была изучена нами в процессе исследования межмолекулярных взаимодействий в неводных растворах [1, 2]. По данным Карли [3], диаграмма плавкости этой системы характеризуется простой эвтектикой при — 6° и 55 мол. % $C_6H_5NO_2$. Наличие перелома на кривой ликвидуса $SnBr_4$ при ~18°, не интерпретируемое автором, следует отнести за счет полиморфного превращения $SnBr_4$ [2]. Изотерма вязкости η при 32° имеет пологий максимум при 80% $SnBr_4$, который при 40° почти исчезает, сдвигаясь одновременно еще ближе к ординате чистого $SnBr_4$ [3]. Кривые разности экспериментального и аддитивного значений η при 32 и 40° имеют максимумы при ~33% $SnBr_4$, что автор [3] относит за счет образования в растворе соединения $SnBr_4 \cdot 2C_6H_5NO_2$.



Проводимость системы $SnBr_4$ — $C_6H_5NO_2$: *1*—$\varkappa$; 2 — $\varkappa_1$

Нами была измерена электропроводность системы $SnBr_4$ — $C_6H_5NO_2$ при $30 \pm 0{,}01°$. Получение и очистка $SnBr_4$ описаны ранее [2]; тщательно очищенный $C_6H_5NO_2$ имел т. пл. 5,69°; по литературным данным [4]: т. пл. 5,6 — 5,7°, измерения производились на мостике Уитстона, образованном двумя плечами струнного реохорда, безиндуктивным магазином сопротивления и измерительной ячейкой, на частоте 1000 Hz. Нуль-прибором служил гальванометр постоянного тока, включенный в диагональ моста через усилитель и выпрямитель. Реохорд калибрировался по образцовому магазину сопротивления, и в отсчеты вносилась соответствующая поправка. Электроды применялись из платинированной платины. Сосудик для измерения электропроводности был снабжен пришлифованной пробкой и имел сужение между электродами для устранения шунт-эффекта; его постоянная определялась 0,1, 0,02 и 0,01 *N* растворами KCl. Смеси готовились в «сухой» камере непосредственно в сосудике. Каждый результат брался как среднее из 3 измерений, полученных при разных значениях сопротивления магазина. Ошибка измерений не превышала $\pm 0{,}15\%$.

Полученные данные представлены на фигуре. При малых добавках $SnBr_4$ удельная электропроводность $\varkappa$ быстро растет, достигая максимума $\varkappa = 1{,}25 \ 10^{-4} \Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$ при ~0,5% $SnBr_4$. При дальнейшем увеличении концентрации $SnBr_4$ $\varkappa$ плавно падает до значения $\varkappa$ чистого $SnBr_4$, достигая его при ~85% $SnBr_4$, и далее не меняется. Чистые $C_6H_5NO_2$ и расплавленый $SnBr_4$ тока не проводят, $\varkappa < 10^{-7} \ \Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$. Поэтому наличие проводимости в смесях свидетельствует о существовании химического взаимодействия между компонентами. Однако форма изотермы $\varkappa$ не дает возможности установить состав образующегося соединения.

Для учета влияния η на $\varkappa$ была построена изотерма «исправленной» проводимости $\varkappa_1 = \varkappa(\eta_\rho/\eta_0)$, где η_ρ — вязкость раствора, η_0 — чистого $C_6H_5NO_2$ (фигура). Как видно из сопоставления изотермы $\varkappa$ и $\varkappa_1$, вязкость заметно влияет лишь при концентрациях $SnBr_4$, не превышающих 4%, при более высоких концентрациях роль ее несущественна. Отношение диэлектрических постоянных жидкостей $\varepsilon_{C_6H_5NO_2}/\varepsilon_{SnBr_4} \approx 10$. Поэтому ход изотермы $\varkappa$ можно объяснить зависимостью степени диссоциации образующегося соединения от ε среды и от концентрации раствора по отношению к соединению.

ВЫВОДЫ

Измерена электропроводность системы $SnBr_4$ — $C_6H_5NO_2$ при 30°. Найдено, что изотерма $\varkappa$ относится к иррациональному типу.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР
Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило 29.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский и С. И. Дракин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1947, 435; Изв. СФХА 19, 256 (1949).
2. А. Ф. Капустинский и Ю. М. Кесслер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, 889.
3. F. de Carli, Atti Accad. Lincei [Roma], Rend., Ser. [6] 10, 372 (1929).
4. Landolt — Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, I, 3. Erg.-Bd., 1935.

А. М. ПАХОМОВ, В. М. ПРОСТЯКОВА и В. И. ИВАНОВ

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Идентификация глиоксиловой кислоты необходима при изучении строения молекулы целлюлозы и механизма окислительного и гидролитического распада целлюлозосодержащих материалов [1]. Основные задачи химии оксицеллюлоз связаны с изучением свойств ацеталей и, в частности, полуацеталей глиоксаля и глиоксиловой кислоты [2]. Образование глиоксиловой кислоты при гидролитическом распаде оксицеллюлозы позволяет констатировать разрыв углеродной связи между вторым и третьим атомами углерода и наличие карбоксильной группы у второго углеродного атома элементарной структурной единицы молекулы оксицеллюлозы [3]. В литературе описано определение глиоксиловой кислоты в виде различных кристаллических производных [4].

В настоящей работе изложено качественное определение глиоксиловой кислоты при помощи бумажной хроматографии. При известном навыке и наличии контрольных хроматограмм можно приблизительно судить и о количестве глиоксиловой кислоты в данном растворе. Натриевая соль глиоксиловой кислоты была приготовлена окислением винной кислоты [5] и переведена посредством катионита в кислоту. При хроматографии мы использовали ряд растворителей, обычно используемых при анализе сахаров: 1) этилацетат—пиридин—вода (5 : 1 : 5); 2) н. бутанол—ледяная уксусная кислота—вода (4 : 1 : 5); 3) бензол—н. бутанол—пиридин—вода (1 : 5 : 3 : 3).

В этих растворителях хроматографировался 1%-ный раствор одной глиоксиловой кислоты, а также искусственно составленные смеси ее с пентозами, гексозами и органическими кислотами.

Для хроматографирования использовалась бумага марки «М» Ленинградской бумажной фабрики № 2 им. Володарского. Хроматография осуществлялась в течение 48 час. нисходящим методом, затем хроматограммы сушились в токе воздуха для удаления растворителя и обрызгивались проявляющим реактивом. В качестве проявляющего реактива был использован раствор анилинфталата в бутиловом спирте [6, 7]. После обрызгивания этим реактивом и сушки в сушильном шкафу при температуре 100—105° глиоксиловая кислота выделяется ярким желтым пятном на белом фоне хроматограммы, в то время как гексозы с этим реактивом дают коричневые пятна, а пентозы—красноватые пятна. Значения величин R_f для глиоксиловой кислоты и сахаров представлены в таблице.

Компоненты смеси	Величины R_f		
	пиридин—этилацетат—вода	н. бутанол—ледяная уксус. к-та—вода	бензол—н. бутанол—пиридин — вода
Глиоксиловая кислота	0,02	0,58	0,26
Глюкоза	0,3	0,13	0,35
Манноза	0,4	0,19	0,41
Арабиноза	0,47	0,18	0,40
Ксилоза	0,6	0,21	0,46

Минимальное определяемое количество глиоксиловой кислоты на хроматограмме $\sim 5\gamma$ в пятне.

Так же анализировались искусственные смеси глиоксиловой кислоты с органическими кислотами: щавелевой, винной, лимонной и янтарной. В этом случае применяли растворитель этилацетат—пиридин — вода (5 : 1 : 5). На хроматограмме, проявленной анилинфталатом, из всех взятых органических кислот проявилась только глиоксиловая кислота в виде яркого желтого пятна, а другие вышеупомянутые кислоты данным реактивом не проявляются.

ВЫВОДЫ

Описано качественное определение глиоксиловой кислоты методом бумажной хроматографии в смеси с некоторыми монозами и органическими кислотами.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 358.
2. E. Pacsu, J. Text. Research 15, 354 (1945).
3. A. Meller, Rev. of Pure and Appl. Chem. 6, 40 (1956).
4. E. Pacsu, J. Text. Research 15, 354 (1945); E. M. Fry, E. J. Wilson, C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. 64, 872 (1942); Rov. L. Whistler, E. G. Linke, S. Kazeniac, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4704 (1956).
5. A. Weisbach, D. B. Sprinson, J. Biol. Chem. 203, 1024 (1953).
6. R. Consden, A. H. Gordon, A. J. P. Martin, Biochem. J. 38, 224 (1944).
7. S. M. Partridge, Nature 164, 443 (1949).

Д. П. ТИМОФЕЕВ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АНАЛОГИЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ ДИФФУЗИИ

Количественное описание нестационарных диффузионных процессов, в которых коэффициент диффузии является функцией концентрации, встречает значительные математические трудности. В таких случаях задача решается методами численного интегрирования или путем применения тех или иных приемов, позволяющих с известным приближением воспользоваться имеющимися решениями дифференциальных уравнений с постоянным коэффициентом диффузии.

Функциональная зависимость коэффициента диффузии от концентрации может быть различного вида. В некоторых задачах коэффициент диффузии пропорционален концентрации, т. е.

$$D = D_0 \frac{c}{c_0}. \tag{1}$$

Уравнение одномерной диффузии в этом случае запишется в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_0 \frac{c}{c_0} \frac{\partial c}{\partial x}\right), \tag{2}$$

где t — время, x — координата. Методы решения уравнений типа (2) для простейших граничных условий рассмотрены в работах [1—3]. При усложнении граничных условий вычислительная работа сильно возрастает и задача может оказаться неразрешимой.

Применение метода аналогий позволяет просто и быстро получить приближенное решение уравнения (2) практически для любых граничных и начальных условий. Решение уравнения (2) основано на аналогии данного процесса с ламинарным течением сжимаемой жидкости (газа). Как известно, ламинарное течение газа в одном измерении описывается системой уравнений

$$\frac{\partial (\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \tag{3}$$

$$u + k \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \tag{4}$$

$$\rho = f(p, T), \tag{5}$$

в которых ρ и u — соответственно плотность и скорость газа; p — давление; k — коэффициент фильтрации; T — температура. Из уравнений (3) и (4) следует, что

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k\rho \frac{\partial p}{\partial x}\right). \tag{6}$$

В изотермических условиях

$$\rho = \alpha p, \tag{7}$$

где α — постоянная, и уравнение (6) с учетом (7) примет вид

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(kp \frac{\partial p}{\partial x}\right), \tag{8}$$

совпадающий с формой уравнения (2).

Если ввести новую функцию

$$\gamma = \frac{c}{c_0} = \frac{p}{p_0}, \tag{9}$$

то уравнения (2) и (8) выразятся общим уравнением

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(B\gamma \frac{\partial \gamma}{\partial x}\right), \tag{10}$$

где

$$B = D_0 = kp_0. \tag{11}$$

Уравнение (11) является условием соответствия $c(x, t)$ и $p(x, t)$ при одинаковых граничных и начальных условиях.

Функция $p(x, t)$ может быть найдена при помощи прибора (назовем его газодинамический интегратор), устроенного по типу установок, применявшихся для экспериментального исследования неустановившегося ламинарного движения газа в моделях грунтов [4]. Размеры установки для моделирования процессов диффузии естественно могут быть значительно меньшими, важно лишь, чтобы объем газового пространства в манометрах (например, жидкостных с переменным объемом) был мал по сравнению с объемом воздуха в зернистом слое между двумя манометрами. Газодинамический интегратор может быть также выполнен по типу гидродинамического интегратора [5] в виде ряда последовательно соединенных капилляров. Вместо пьезометров в этом случае включаются емкости для газа, в которых измеряется давление.

Постоянная k уравнения (11) легко находится из опыта с установившимся режимом течения и может варьироваться в первом варианте конструкции газодинамического интегратора изменением дисперсности зернистого материала и вязкости газа, а во втором варианте — соотношением радиуса капилляра и величины промежуточной емкости. Все сказанное выше может быть распространено па случай двухмерной и трехмерной диффузии.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена возможность решения диффузионного уравнения с коэффициентом диффузии, пропорциональным концентрации, методом аналогии с неустановившимся ламинарным течением сжимаемой жидкости (газа).

2. Кратко обсуждены возможные варианты конструкции газодинамического интегратора.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
3.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Wagner, J. Chem. Phys. 18, 1229 (1950).
2. J. Crank, The Mathematical of the Diffussion, 1956.
3. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах. Госиздат, М., 1948.
4. Л. С. Лейбензон, Движение природных жидкостей и газов в пористой среде, ОГИЗ, Гостехиздат, М., 1947.
5. В. С. Лукьянов, Изв. АН СССР. Отд. техн. н. № 2, 53 (1939).

В. С. ЧУГУНОВ

КОНДЕНСАЦИЯ ТРИФЕНИЛСИЛАНОЛЯТА НАТРИЯ С НЕКОТОРЫМИ АЛКИЛАРИЛХЛОРСИЛАНАМИ

В предыдущих работах [1, 2] нами было показано, что посредством конденсации трифенилсиланолята натрия с некоторыми галогенидами и алкилгалогенидами кремния удается получить с хорошими выходами соответствующие силоксаны, представляющие собой как высококипящие жидкости, так и кристаллические вещества. В настоящем сообщении вышеуказанный метод был использован для получения несимметрично построенных гексаалкиларилдисилоксанов, обладающих, как известно, более низкими температурами застывания по сравнению с симметрично построенными соединениями.

В результате конденсации трифенилсиланолята натрия с некоторыми алкил (арил)-хлорсиланами, а также путем гидролиза и совместного их согидролиза были синтезированы некоторые маслообразные алкиларилдисилоксаны. Состав, физико-химические характеристики и данные элементарного анализа этих соединений приводятся в табл. 1. Интересно отметить, что если несимметрично построенный 1,1,1,2-тетрафенил-2,2-диметилдисилоксан при комнатной температуре является прозрачной жидкостью, то полученный нами путем межмолекулярной конденсации симметрично построенный 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-диметилдисилоксан является кристаллическим веществом с т. пл. 50°, отвечающей литературным данным [3]. В термическом отношении несимметрично построенный тетрафенилдиметилдисилоксан является менее устойчивым по

Таблица 1

№ соединения	Соединение	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %	Найдено в % C	Найдено в % H	Найдено в % Si	Найдено в % Cl	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Вычислено в % Si	Вычислено в % Cl
1	$(C_6H_5)_3Si - O - SiCH_3(Cl_2)$ Трифенилметилдихлордисилоксан*	—	368—372	1,2060	1,5750	106,72	107,64	71	—	—	—	—	—	—	—	—
2	$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_2Cl$ Трифенилдиметилхлордисилоксан	—	352—360	1,1062	1,552	106,65	108,01	68	—	—	14,7 15,3	9,2 9,4	—	—	15,5	9,6
3	$(C_6H_5)_3SiOSiC_6H_5(Cl_2)$ Тетрафенилдихлордисилоксан	—	256—260 (6)	1,2048	1,5982	127,80	127,56	57	—	—	12,5 12,1	15,5 15,2	—	—	12,4	15,7
4	$(C_6H_5)_3SiOSiC_6H_5(CH_3)Cl$ Тетрафенилметилхлордисилоксан	—	252—257 (6)	1,1412	1,5932	127,98	127,83	65	—	—	12,4 12,7	7,8 8,1	—	—	13,0	8,2
5	$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_2C_6H_5$ Тетрафенилдиметилдисилоксан	18	252—256 (5)	1,086	1,5890	128,4	128,80	70	75,44 75,76	6,30 6,49	13,92 14,00	—	76,04	6,38	13,69	—
6	$(C_6H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_2C_6H_5$ Тетрафенилдиэтилдисилоксан	—	260—264 (5)	1,0732	1,5852	137,46	137,74	66	76,90 77,05	6,64 6,79	12,73 12,82	—	76,65	6,89	12,80	--
7	$(C_6H_5)_2CH_3SiOSiCH_3(C_6H_5)_2$ Тетрафенилдиметилдисилоксан **	50	—	—	—	—	—	—	—	—	13,5 13,4	—	—	—	13,7	—
8	$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_2C_6H_4OCH_3$-*n* Трифенил-*p*-анизилдиметилдисилок-	—	234—240 (3)	1,136	1,5880	—	—	68	—	—	12,41 12,75	—	—	—	12,7	—
9	сан $(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_2C_6H_4O_6H_5$-*n* Трифенил-*p*-дифенилоксиддиметилдисилоксан	—	270—276 (3)	1,1233	1,6035	154,1	153,83	59	69,12 69,19	5,64 5,48	16,06 16,16	—	68,92	5,78	16,12	—
10	$[n\text{-}C_6H_5OC_6H_4(CH_3)_2S]_2O$ Бис-(*p*-дифенилоксиддиметил)-силоксан	—20	420—430	1,1032	1,5652	40,28	139,12	82	—	—	12,0 11,8	—	—	—	11,9	—
11	$C_6H_5(CH_3)_2SiOSl\ (CH_3)_2C_6H_4OC_6H_5$-*n* Тетраметилфенил-*p*-дифенилоксиддисилоксан	—42	370—380	1,0387	1,5324	112,27	112,83	78	—	—	14,4 14,6	—	—	—	14,7	—

* Литературные данные [1].
** Литературные данные [3].

сравнению с симметрично построенным тетрафенилдиметилдисилоксаном, вследствие этого при кипячении он симметризуется в более стабильный 1,1,2,2-тетрафенил-1, 2-диметилдисилоксан. Особенно стабильным в этом отношении является полученный нами путем гидролиза *p*-дифенилоксиддиметилхлорсилана, симметрично построенный $C_6H_5OC_6H_4(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2\ C_6H_4OC_6H_5$, перегоняющийся при атмосферном давлении при 430—440° без разложения в виде маслянистой жидкости, застывающей при —20°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение исходных алкиларилхлорсиланов осуществлялось методом Гриньяра. Применяемые для конденсации диметил- и диэтилфенилхлорсиланы по своим физико-химическим характеристикам отвечали литературным данным [3, 4]. Промышленные фенилтрихлорсилан и диметилдихлорсилан вводились в реакцию после двукратной перегонки. Синтезируемые впервые нами диметил-*p*-анизилхлорсилан и диметил-*p*-дифенилоксидхлорсилан имели соответственно следующие физико-химические показатели (табл. 2).

Таблица 2

Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Найдено в %		Вычислено в %	
			найдено	вычислено	Si	Cl	Si	Cl
163—165 (50)	1,172	1,5528	54,91	55,98	13,4 13,7	17,0 17,1	13,9	17,6
204—210 (40)	1,143	1,5722	75,81	75,59	10,3 10,5	13,1 13,4	10,7	13,5

Синтез приведенных в табл. 1 за № 2—6 и 8, 9 дисилоксанов осуществлялся путем кипячения в бензоле в течение 4 час. трифенилсиланолята натрия с соответствующими алкиларилхлорсиланами. По отделении хлористого натрия экстракт подвергался фракционировке. Получение гексаалкиларилдисилоксанов № 7, 10, 11 производилось путем обработки в эфирном растворе соответствующих алкиларилхлорсиланов вначале насыщенным раствором соды при 0°, а затем избытком 5%-ного раствора едкого натра при непрерывном перемешивании раствора и нагревании до 30—35°. Эфирный экстракт сушился сернокислой медью и подвергался фракционировке. Состав и свойства синтезируемых нами соединений приведены в табл. 1.

ВЫВОДЫ

Методом конденсации трифенилсиланолята натрия с некоторыми алкиларилхлорсиланами впервые синтезированы жидкие алкиларилдисилоксаны, перегоняющиеся без разложения при высоких температурах.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
5.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Чугунов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1056.
2. В. С. Чугунов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1368.
3. W. H. Daudt, J. F. Hyde, J. Amer. Chem. Soc. 74, 386 (1952).
4. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Докл. АН СССР 95, 821 (1954).

В. А. КЛИМОВА и К. С. ЗАБРОДИНА

МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ КЕТО-ГРУППЫ МЕТОДОМ ОКСИМИРОВАНИЯ

Как уже было нами показано ранее [1], для микроопределения карбонильной группы может быть применено оксимирование солянокислым гидроксиламином в присутствии триэтаноламина, который нейтрализует соляную кислоту, выделяющуюся при реакции:

$$RCOR_1 + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow RC(=NOH)R_1 + H_2O + HCl.$$

Реакция оксимирования 0,1 *N* спиртовым раствором солянокислого гидроксиламина протекает очень быстро, даже при комнатной температуре, для альдегидов, а также кетонов типа $—CH_2—CO—CH_2—$ [1].

Кетоны, имеющие рядом с карбонильной группой третичный или четвертичный атом углерода, реагируют более медленно. Скорость реакции сильно уменьшается для соединений типа $>CH—CO—CH<$ или $\geq C—CO—CH<$, и в этих случаях для количест-

венного оксимирования часто требуется нагревание с 0,5 *N* раствором солянокислого гидроксиламина.

Предложенный микрометод позволяет определять карбонильные группы в кетонах, эфирах кетокислот, а также в дикетонах, способных давать диоксимы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакционный раствор приготовляют следующим образом: 0,7 *г* (или 3,5 *г* для приготовления 0,5 *N* раствора) солянокислого гидроксиламина растворяют в 10 *мл* воды, прибавляют 0,5 *г* триэтаноламина, после чего объем раствора доводят до 100 *мл* 96%-ным этиловым спиртом. В качестве индикатора употребляют 0,1%-ный раствор бромфенолового синего в 20%-ном этиловом спирте.

Методика определения. В коническую колбу емкостью ~100 *мл* с пришлифованной пробкой наливают из бюретки 5 *мл* реакционного раствора и помещают навеску анализируемого вещества (3—10 *мг*). К колбе присоединяют пришлифованный воздушный холодильник и нагревают на водяной бане при 70—75° в течение от 1 до 3 час. в зависимости от строения вещества. Одновременно нагревают колбу с контрольным опытом. По окончании нагревания колбы охлаждают, добавляют 3 капли индикатора, после чего избыток триэтаноламина титруют 0,02 *N* соляной кислотой визуально [1] или потенциометрически. При визуальном титровании для установления более четкой конечной точки титрования можно добавлять раствор хлорида натрия [1]. При потенциометрическом титровании сначала титруют визуально до зеленовато-желтой окраски (до pH, близкого к 3,3), а затем титруемую жидкость переливают в стаканчик и титруют потенциометрически до pH 3,3, употребляя каломельный и стеклянный электроды.

Необходимость предварительного визуального титрования объясняется тем, что титровать потенциометрически сразу в колбе неудобно, а после того, как титруемый раствор будет иметь pH в пределах 3,3—3,5 (объем раствора 10—13 *мл*), потери его при переливании из колбы в стаканчик очень мало отражаются на результатах анализа.

Потенциометрическое титрование рекомендуется применять в тех случаях, когда титруемый раствор окрашен, а также если он мутный вследствие плохой растворимости образовавшегося оксима в водно-спиртовом растворе. В остальных случаях может быть применен любой из указанных способов.

Вещество	Навеска в *мг*	Условия реакции		титрование (*	Количество CO-групп в %		
		$NH_2OH \cdot HCl$ в 100 *мл* реакционного раствора в *г*	нагревание в часах		теорет.	найденное	разность
Ацетофенон	6,017	0,7	1	а	23,31	23,55	+0,24
»	7,150	0,7	1	а	23,31	23,19	—0,12
Карвон	5,427	0,7	1	а	18,65	18,57	—0,08
»	5,549	0,7	1	а	18,65	18,39	—0,26
Бензоин	9,210	0,7	1	б	13,20	13,24	+0,04
»	8,816	0,7	1	б	13,20	13,30	+0,10
3-(*p*-Метоксифенил)-	7,983	0,7	1	б	13,85	13,80	—0,05
2-циклогексенон-1	8,580	0,7	1	б	13,85	13,73	—0,12
2, 2-Тетраметилен-5-5-	6,930	0,7	1	а	16,65	16,71	+0,06
диметилтетрагидро-	5,599	0,7	1	а	16,65	16,42	—0,23
фуранон-3							
2, 2-Пентаметиленгекса-	7,535	0,7	1	в	12,60	12,44	—0,16
гидрохроманон-4	9,909	0,7	1	в	12,60	12,60	±0,00
Метил-α-тиенилкетон	4,830	0,7	2	а	22,20	22,06	—0,14
» »	5,222	0,7	2	а	22,20	22,11	—0,09
Диизопропилкетон	4,185	0,7	3	а	24,53	24,34	—0,19
»	5,887	0,7	3	а	24,53	24,24	—0,29
Бензофенон	7,095	3,5	2	а	15,37	15,78	+0,41
»	8,146	3,5	2	а	15,37	15,37	±0,00
Димедон	3,476	0,7	1	а	39,96	39,94	—0,02
»	4,799	0,7	1	а	39,96	39,83	—0,13
2-Фенилиндандион-1,3	4,454	3,5	1	в	25,21	25,65	+0,44
»	4,358	3,5	1	в	25,21	25,43	+0,22
2,2,6,6-Тетраметилтет-	4,167	3,5	2	в	32,91	32,74	—0,17
рагидропирандион-3,5	3,980	3,5	2	в	32,91	32,92	+0,01

* а — визуальное титрование; б — визуальное титрование с добавлением 2 *мл* насыщенного водного раствора хлорида натрия; в — потенциометрическое титрование.

Найдено, что при применении 0,1 N раствора солянокислого гидроксиламина точность метода $\sim\pm0,3\%$, в то время как при употреблении 0,5 N раствора солянокислого гидроксиламина точность метода понижается до $\pm0,5\%$.

Расчет содержания карбонильной группы при потенциометрическом титровании производится по формуле:

$$\% \text{ CO-группы} = \frac{28{,}01N\,(a - б)\,100}{m},$$

где N — нормальность соляной кислоты; a — объем соляной кислоты, затраченной на титрование контрольного опыта в миллилитрах; $б$ — объем соляной кислоты, затраченной на титрование опыта с навеской; m — навеска в миллиграммах.

В таблице даны результаты анализов кетонов и дикетонов предложенным методом.

ВЫВОДЫ

Разработан метод микроопределения карбонильной группы в кетонах, эфирах кетокислот, а также в дикетонах, способных давать диоксимы, оксимированием их солянокислым гидроксиламином в присутствии триэтаноламина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14. I. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Климова и К. С. Забродина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 175.

Ю. Б. КАГАН, А. Н. БАШКИРОВ, Г. А. КЛИГЕР и Ю. Н. ЕРМАКОВ

ПРЕВРАЩЕНИЕ Н.БУТИЛАМИНА В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Ранее был осуществлен прямой синтез алифатических аминов из CO, H_2 и NH_3 в присутствии плавленых железных катализаторов [1, 2]. Получаемые при этом амины состояли преимущественно из моноалкиламинов, наряду с которыми имелось некоторое количество вторичных и третичных аминов [2]. Было установлено, что возникновению ди- и триалкиламинов способствуют условия, облегчающие возможность протекания реакции между образующимися в ходе синтеза первичными аминами и кислородсодержащими продуктами гидрирования окиси углерода (спиртами, альдегидами и т. д.). Это позволило предположить, что вторичные и третичные амины могут быть получены путем введения в зону синтеза из CO и H_2 первичных аминов. Целью настоящей работы является проверка указанного предположения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе была использована описанная ранее [3] установка высокого давления, применяемая в синтезе из CO и H_2. Схема установки была дополнена устройством, позволяющим дозировать количество жидкости, поступающей в реактор. Все опыты проводились в присутствии плавленого железного катализатора, примененного ранее для синтеза алкиламинов из CO, H_2 и NH_3 [2]. В процессе опыта на катализатор поступала смесь из CO, H_2 и н. бутиламина. Константы использованного н. бутиламина: т. кип. 77,6° (755 *мм*); d_4^{20} 0,7409; n_D^{20} 1,4018. Литературные данные для н. бутиламина: т. кип. 77,8° [4]; d_4^{20} 0,7401 [5]; n_D^{20} 1,4010 [6]. Из полученного в синтезе продукта амины извлекались разбавленной (1:1) соляной кислотой и анализировались методом потенциометрического титрования [7].

В ходе исследования было изучено влияние на процесс превращения н. бутиламина в условиях синтеза из CO и H_2 скорости поступления амина на катализатор, температуры, давления и соотношения между CO и H_2 в исходном газе. Полученные при этом данные приведены в таблице. Из таблицы следует, что в примененных условиях н. бутиламин действительно частично превращается во вторичные и третичные амины. Изменение условий позволяет направлять процесс в сторону преимущественного получения либо ди-, либо триалкиламинов.

В изученном интервале увеличение концентрации н. бутиламина в зоне реакции и повышение температуры благоприятны для образования вторичных аминов, содержание которых в смеси с триалкиламинами может быть доведено до 98% (см. опыт 6). Разбавление исходного газа водородом, низкие температуры и малые скорости поступления н.бутиламина в реактор способствуют образованию третичных аминов. Повышение давления увеличивает общее превращение н.бутиламина во вторичные и третичные амины, не сказываясь существенно на их относительных количествах.

Влияние различных факторов на превращение н. бутиламина в условиях синтеза из окиси углерода и водорода
(объемная скорость по смеси $CO + H_2 \sim 1000$ час$^{-1}$)

Номер опыта	Скорость подачи н. бутиламина в *г/л час*	Температура в °C	Давление в *атм*	Соотношение CO/H_2 в исходном газе	Суммарное превращение н. бутиламина во вторичные и третичные амины в %	Соотношение между вторичными и третичными аминами в мол.%	
						вторичные	третичные
1	25,8	190	120	1 : 4	13,5	66,0	34,0
2	59,3	190	120	1 : 4	7,33	69,0	31,0
3	90,0	190	120	1 : 4	3,77	74,0	26,0
4	141,0	190	120	1 : 4	3,76	82,0	18,0
5	90,0	175	120	1 : 4	1,68	30,0	70,0
6	90,0	220	120	1 : 4	4,81	98,0	2,0
7	90,0	190	80	1 : 4	3,15	74,0	26,0
8	90,0	190	160	1 : 4	6,10	75,0	25,0
9	90,0	190	120	1 : 2	4,39	79,0	21,0
10	90,0	190	120	1 : 6	4,58	15,0	85,0

В оптимальном случае выход вторичных и третичных аминов приближался к 180 *г* на 1 *м*^{3} переработанного газа ($CO + 2H_2$). 45% полученной смеси аминов выкипало в интервале 80—150°, 40% — в пределах 160—300° и 15% — выше 300°. В перечисленных фракциях помимо вторичных и третичных аминов содержалось до 50 мол. % моноалкиламинов, наличие которых, по-видимому, следует отнести за счет протекания реакций диспропорционирования [8, 9, 10].

ВЫВОДЫ

Показана возможность прямого синтеза вторичных и третичных алифатических аминов из окиси углерода, водорода и первичного алкиламина на плавленых железных катализаторах.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
19. I. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган и Г. А. Клигер, Докл. АН СССР **109**, 774 (1956).
2. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган и Г. А. Клигер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 504.
3. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, С. М. Локтев и Н. Г. Морозов, Тр. Ин-та нефти АН СССР **10**, 234 (1957).
4. A. Berg, Ann. Chem. Phys. **3**, 292 (1864).
5. F. Linnemann, L. Zotta, Liebigs Ann. Chem. **162**, 3 (1872).
6. Encyclopedia of chemical technology, 1, N. Y., 1947, стр. 706.
7. Г. Д. Гальперн и Н. Н. Безингер, Ж. аналит. химии **13**, 603 (1958).
8. R. S. Egly, E. F. Smith, Chem. Eng. Progress, **44**, 387 (1947).
9. А. Ф. Платэ, М. Е. Вольпин, Е. А. Реформатская и С. В. Зотова, Ж. общ. химии **26**, 684 (1956).
10. Н. С. Козлов и Н. И. Панова, Ж. общ. химии **28**, 2384 (1958).

А. В. ТОПЧИЕВ, А. И. ПЕРЕЛЬМАН, В. И. СМЕТАНЮК и Б. А. КРЕНЦЕЛЬ

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ОКИСНО-ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В литературе опубликовано большое число исследований по стереоспецифической полимеризации пропилена в присутствии металлоорганических катализаторов [1, 2]. По вопросу же получения стереорегулярного полипропилена на окиснохромовых катализаторах имеются лишь весьма ограниченные литературные указания. Натта с сотрудниками [3] при полимеризации пропилена получили полипропилен с низким содержанием изотактического полимера; доля изотактической части несколько повышается при добавлении $Al(Alk)_3$. Кларк с сотрудниками [4], изучавшие полимеризацию пропилена на хромовом катализаторе, не приводят никаких данных о составе полученного ими полипропилена. Ранее нами отмечалось [5], что пропилен, так же как этилен,

№ по пор.	Отношение в молях Al к Cr	Конверсия пропилена в %	Анализ полимера Найдено: C 85,79; H 14,23 % Вычислено: C 85,71; H 14,24 %					Жидкие продукты реакции		
			h_x	т. пл. в °C	фракции в %			фр. I	фр. II	фр. III
					раствор. в эфире	раствор. в кипящем гептане	нераств. в гептане			
1	Без i-$(C_4H_9)_3Al$	10	1,06—1,14	155—158	57,0	28,6 Зольность отсутствует	14,4	30 % * т. кип. 74—96°	44 % т. кип. 100—110°	26 % т. кип. 120°
2	1 : 1	80—85	1,09	155—174	26,0	30,0 т. пл. 168° Зольность отсутствует	38,0 т. пл. 174°	40 % т. кип. 55—78° мол. в. 93,6	—	60 % т. кип. 115° мол. в. 550
3	2 : 1	80—85	1,22	155—174	25,0	34,0 h_x 2,07 т. пл. 174° Зольность отсутствует	41,0 т. пл. 174°	—	—	—

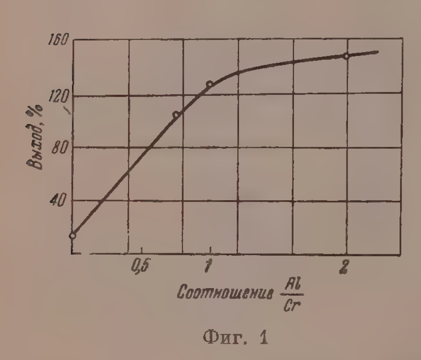
* В процентах ко всем жидким продуктам.

полимеризуется на окиснохромовом катализаторе без растворителя при атмосферном давлении.

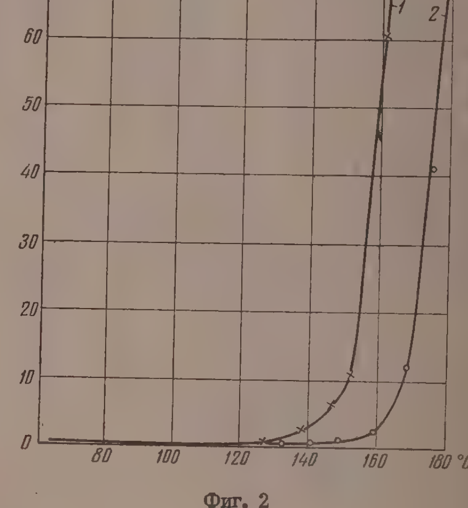
В настоящей работе изучалось влияние на полимеризацию пропилена добавки $Al(Alk)_3$ к хромовому катализатору, состав и характеристика которого описаны нами ранее [6]. Предварительные опыты по полимеризации пропилена* с хромовым катализатором без добавки $Al(Alk)_3$ привели к образованию полипропилена, обладавшего 90%-ной кристалличностью, однако выход был невысок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактор для полимеризации представлял собой автоклав емкостью 0,5 *л* с электрообогревом, снабженный мешалкой с 600 об/мин. Температура в автоклаве измерялась термопарой. Пропилен (с содержанием 85% пропилена и 15% пропана) из осушительной системы через барботер поступал в автоклав, предварительно продутый азотом, после чего в токе пропилена через специальное отверстие загружался хранящийся под азотом катализатор, обезвоженный растворитель и триизобутилалюминий (6% к весу катализатора). Затем при постоянно работающей мешалке проводилось насыщение пропиленом до устойчивого давления в системе, после чего включалось нагревание. Концентрация пропилена в растворе соответствовала 14—15 вес. %. При 105° и давлении 25—35 *атм* полимеризация продолжалась 4—5 час., после чего автоклав охлаждался, непрореагировавший пропилен и пропан удалялись и содержимое автоклава отфильтровывалось. Остаток (полимер + катализатор) промывался ацетоном и холодным эфиром, а затем сушился. Жидкие продукты реакции разгонялись. Для фракционирования твердого полимера производилась экстракция горячим эфиром, а затем гептаном. Для всех фракций определялся молекулярный вес. Гептановые фракции исследовались при помощи рентгеноструктурного и термомеханического анализов.



Фиг. 1



Фиг. 2

В таблице приведены характеристики полученного полимера, а также побочных продуктов. Следует отметить, что с увеличением отношения Al к Cr выходы твердого полимера увеличиваются (фиг. 1).

Рентгенограмма полипропилена характерна для кристаллического полимера. Нерастворимая в гептане часть полимера с характеристической вязкостью 2,07 и т. пл. 174° исследовалась на динамометрических весах; удлинение пленки 450% (температура прессования 120°). На динамометрических весах снята зависимость изменения деформации образца при постоянной нагрузке от температуры**. Из фиг. 2 видно, что до 130° образец сохраняет свойства твердого тела в ε-гуковской деформации. До температуры стеклования (130°) полипропилен представляет собой твердый кристаллический материал. При 150° полипропилен переходит из стеклообразного состояния в область вязкого течения.

ВЫВОДЫ

При полимеризации пропилена на окиснохромовом катализаторе в присутствии небольших количеств i-$(C_4H_9)_3Al$ значительно увеличивается выход высококристаллического полипропилена.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
19.I.1959

* Опыты проводились в нашей лаборатории А. Н. Цыба.

** Термомеханический анализ выполнялся И. Ю. Марченко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Кронгауз и А. П. Супрун. Успехи химии 27, 1056 (1958).
2. J. K. Still, Chem. Revs. 58, No 3, 541 (1958).
3. G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Massanbi, M. Peraldo, Chimica Industria No 2, 124 (1956).
4. A. Clark, Y. Hogan, R. L. Banks, W. S. Launing, Ind. chem. Eng. 48, No 7, 1152 (1956).
5. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман и В. И. Сметанюк, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 365.
6. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман и Т. В. Роде, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, № 6.

А. Л. ЧИСТЯКОВ

РЕКУРРЕНТНЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ОПРЕДЕЛИТЕЛЕЙ, ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В МЕТОДЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ

Предлагаемые рекуррентные формулы возникли в связи с расчетом простейшим методом молекулярных орбит в форме линейных комбинаций атомных орбит в π-электронном приближении сопряженных систем, состоящих из атомов двух типов x и y и имеющих структуры, аналогичные структурам аценов

(1) (2) (n-1) (n)

Следует отметить, что типы атомов не обязательно различны. В частности, когда и x и y представляют собой атомы углерода, мы будем иметь дело с аценами.

Поскольку вековые определители отличаются по виду в зависимости от четности или нечетности числа колец (n) и каждый из них распадается по симметрии* на два определителя меньшего порядка, то для вычисления характеристических многочленов в данном методе достаточно представить в форме многочленов определители четырех видов. Но их рассмотрение удается объединить благодаря введению определителя A_s (порядка $2s$) более общего типа:

$$A_s = \begin{vmatrix} a_s & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & -Y \\ 1 & a_{s-1} & 1 & \dots & 0 & -Y & 0 \\ 0 & 1 & a_{s-2} & \dots & -Y & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & & \vdots & \vdots \\ & & & \begin{matrix} a_2 & 1 & 0 & -Y \\ 1 & a_1 & -Y & 0 \\ 0 & -X & a_1 & 1 \\ -X & 0 & 1 & a_2 \end{matrix} & & & \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & -X & \dots & a_{s-2} & 1 & 0 \\ 0 & -X & 0 & \dots & 1 & a_{s-1} & 1 \\ -X & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & a_s \end{vmatrix}$$

где $X = \dfrac{\alpha_x - E}{\beta}$, $Y = \dfrac{\alpha_y - E}{\beta}$. Опуская вычисления, приводим рекуррентную

---

* Неприводимые представления Γ_1 и Γ_2 группы симметрии C_s данной системы (без учета плоскости молекулы) имеют соответственно характеры (1,1) и (1,—1), при $n=1$ система будет обладать более высокой симметрией (группа симметрии C_{3v}); добавочные элементы симметрии могут лишь облегчить расчет, но не внесут изменений в его результаты.

формулу для этого определителя

$$A_s = A_{s-1}(a_s^2 - z) - A_{s-2}(2a_s a_{s-1} + 2z - 1) + A_{s-3}(2a_s a_{s-2} - 2z) - \\ - A_{s-4}(2a_s a_{s-3} + 2z) + \ldots + (-1)^s A_1 [2a_s a_2 + (-1)^{s-1} 2z] + \\ + (-1)^{s+1} A_0 [2a_s a_1 + (-1)^s 2z], \tag{1}$$

где $A_0 = 1$ и $z = XY$. Подобная же рекуррентная формула

$$B_s = B_{s-1}(b_s^2 - z) - B_{s-2}(2b_s b_{s-1} + 2z - 1) + B_{s-3}(2b_s b_{s-2} - 2z) - \\ - B_{s-4}(2b_s b_{s-3} + 2z) + \ldots + (-1)^s B_1 [2b_s b_2 + (-1)^{s-1} 2z] + \\ + (-1)^{s+1} B_0 [2b_s b_1 + (-1)^s 2z], \tag{2}$$

но справедливая лишь при $s > 2$ и $B_0 = 2$, имеет силу для сходного с приведенным выше определителя

$$B_s = \begin{vmatrix} b_s & 1 & 0 & \ldots & & & & & & 0 & 0 & -Y \\ 1 & b_{s-1} & 1 & \ldots & & & & & & 0 & -Y & 0 \\ 0 & 1 & b_{s-2} & \ldots & & & & & & -Y & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & & & & & & & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & b_3 & 1 & 0 & 0 & 0 & -Y & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 & b_2 & 2 & 0 & -Y & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 1 & b_1 & -Y & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & -X & b_1 & 1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & -X & 0 & 2 & b_2 & 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -X & 0 & 0 & 0 & 1 & b_3 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & & & & & & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & -X & \ldots & & & & & & b_{s-2} & 1 & 0 \\ 0 & -X & 0 & \ldots & & & & & & 1 & b_{s-1} & 1 \\ -X & 0 & 0 & \ldots & & & & & & 0 & 1 & b_s \end{vmatrix}$$

При помощи рекуррентных формул (1) и (2) нетрудно построить рекуррентные формулы характеристических многочленов рассматриваемых систем при любом n.

1. Характеристический многочлен при четном $n = 2k$ имеет вид

$$P_{2k}(z) = (z - 1) A_k^{(1)} A_k^{(2)},$$

где $A_k^{(1)}$ равен A_k при $a_1 = 3 - z$, $a_2 = a_3 = \ldots = a_k = 2 - z$, и $A_k^{(2)}$ равен A_k при $a_1 = 1 - z$, $a_2 = a_3 = \ldots = a_k = 2 - z$. При этом неприводимому представлению Γ_1 соответствует множитель $(z - 1) A_k^{(1)}$, неприводимому представлению $\Gamma_2 - A_k^{(2)}$.

2. При нечетном $n = 2k + 1$ имеем

$$P_{2k+1}(z) = B_{k+1}(z - 1) \cdot A_k^{(3)},$$

где $A_k^{(1)}$ равен A_k при $a_i = 2 - z$ $(i = 1, 2, \ldots, k)$ и все $b_i = 2 - z$ $(i = 1, 2, \ldots, k + 1)$. Здесь неприводимому представлению Γ_1 соответствует B_{k+1}, неприводимому представлению $\Gamma_2 - (z - 1) A_k^{(3)}$.

Для наглядности приводим ниже характеристические многочлены нескольких аценоподобных систем

$P_1(z) = (z - 1)(z^2 - 5z + 4)$

$P_2(z) = (z - 1)(z^2 - 7z + 9)(z^2 - 3z + 1)$

$P_3(z) = (z - 1)(z - 2)^2 (z^2 - 6z + 1)(z^2 - 5z + 4)$

$P_4(z) = (z - 1)(z^4 - 12z^3 + 46z^2 - 65z + 25)(z^4 - 8z^3 + 18z^2 - 13z + 1)$

Выражаю глубокую благодарность моему руководителю Д. А. Бочвару.

ВЫВОДЫ

Получены рекуррентные формулы характеристических многочленов метода молекулярных орбит аценоподобных систем.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.I.1959

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 7

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ИЗМЕРЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ

Глубокоуважаемый редактор!

Работы, посвященные изучению ионно-молекулярных процессов, происходящих в ионном источнике масс-спектрометра [1—3], показали, что эти процессы, если они не эндотермичны, идут без энергии активации, а их сечения часто превосходят газокинетические. В ряде работ, например [2, 3], были определены сечения и константы скоростей многих ионно-молекулярных процессов при энергиях ионов, на 1—3 порядка превышающих тепловые. Константы скоростей для температур порядка нескольких сот градусов, представляющие наибольший интерес для радиационно-химических и других применений, оценивались при этом путем далекой экстраполяции.

Нами для измерения констант скоростей при таких температурах разработан новый метод, состоящий в прямом наблюдении кинетики ионно-молекулярной реакции, идущей в ионизационной камере масс-спектрометра. Суть метода заключается в следующем. Ионизация газа производится периодически электронными импульсами длительностью $\sim 10^{-6}$ сек. Во время ионизации вытягивающее поле в камере отсутствует, и первичные ионы, образующиеся на пути электронного пучка, имеют тепловые энергии, определяемые лишь температурой стенок камеры. Вытягивание первичных и образовавшихся вторичных ионов производится через время t после ионизации. Константа скорости определяется при этом из наклона прямой, описывающей зависимость отношения токов вторичных и первичных ионов от t. Этим методом измерены константы скорости для реакций $CH_4 + CH_4^+ = CH_5^+ + CH_3$ ($11{,}6 \cdot 10^{-10}$ *см³/моль·сек* при $T = 370$°K) и $H_2O + H_2O^+ = H_3O + OH$ ($8{,}5 \cdot 10^{-10}$ *см³/моль·сек* при $T = 410$°K).

В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
17.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Тальрозе и А. К. Любимова, Докл. АН СССР 86, 909 (1952); В. Л. Тальрозе, Диссертация, Инст. хим. физики АН СССР, 1952.
2. D. O. Schissler, D. P. Stevenson, J. Chem. Phys. 23, 1353 (1955); 24, 926 (1956); 29, 282 (1958).
3. F. H. Field, J. L. Franklin, F. W. Lampe, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2419, 6132 (1957).

ОБ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ МЕЖДУ ГАЗООБРАЗНЫМ КИСЛОРОДОМ И НЕКОТОРЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ КРЕМНИЯ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами был изучен изотопный обмен между газообразным кислородом, содержащим 1,3% ат. O^{18} и соединениями кремния SiO_2, K_2SiO_3 и $K_2Si_2O_5$. Методика работы описана ранее в применении к системам Me_2SO_4—O_2, где Me — Li, Na, K, Rb и Cs [1]. Исследование имело целью определить прочность связи кислорода в указанных соединениях. Заранее можно было предположить [2], что метасиликат калия явится менее устойчивым по отношению к изотопному обмену, по сравнению с соответствующим сульфатом, так как Si^{4+} должен обладать меньшей прочностью связи с кислородом, чем S^{6+}. Однако наряду с этим следует принять во внимание как разницу в радиусах центральных атомов анионов, так и уменьшение взаимного отталкивания ионов кислорода за счет снижения их числа в анионе силиката.

Таблица

Сравнение скорости изотопного обмена в системе твердое тело — кислород в интервале температур 750 — 800°

Соединение	K_2SO_4	SiO_2	K_2SiO_3	$K_2Si_2O_5$
За 8 час. достигнута степень обмена в %	0,8	8,6	25,0	3,5
Энергия активации процесса изотопного обмена в *ккал/моль*	57,0	31,8	30,2	78,5

Результаты исследований, проведенных в интервале температур 750—800°, приведены в таблице.

Энергии активации в условиях опытов характеризуют прочность связи и кислорода в кристаллических решетках исследованных соединений и определены с точностью ±1 *ккал/моль*. Таким образом, следует считать установленным, что в метасиликате калия кислород менее прочно связан, чем в сульфате. Интересно отметить, что в двуокиси кремния и метасиликате калия прочность связи кислорода имеет весьма небольшое различие.

Авторы выражают благодарность Г. Н. Зыковой и Ю. А. Горяинову за помощь в выполнении работы.

Викт. И. Спицын и В. Г. Фиников

Институт физической химии Академии наук СССР

Поступило 5.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Викт. И. Спицын и В. Г. Фиников, Докл. АН СССР **108**, 491 (1956).
2. Викт. И. Спицын, Ж. общ. химии **17**, 11 (1947); **20**, 550 (1950).

Поправка

В № 3 нашего журнала за 1959 г. на стр. 533 в таблице 3 формулы следует читать так:

$$MeOC_6H_4C(CH_3)_3 \quad \text{и} \quad MeOC_6H_4\,CH(CH_3)—CH_2—CH_3.$$

В № 5 журнала за 1959 г. на стр. 847 вторую формулу сверху следует читать так:

```
      CH3
      |
      C=CH
      |  |
   O=C   C=O
      \ /
       N
       |
       R
```

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

Цена 15 руб.